

明 細 書

新規化合物、それを用いた電子写真用感光体および電子写真装置 技術分野

[0001] 本発明は、新規化合物に関し、詳しくは、電子写真用感光体(以下、単に「感光体」とも称する)等の電荷輸送物質として有用な新規化合物に関する。また、本発明は、電子写真用感光体および電子写真装置に関し、詳しくは、導電性基体上に有機材料を含む感光層を設けた、電子写真方式のプリンター、複写機などに用いられる電子写真用感光体および電子写真装置に関する。

背景技術

[0002] 従来は、電子写真用感光体の感光層として、セレンまたはセレン合金などの無機光導電性物質、酸化亜鉛あるいは硫化カドミウムなどの無機光導電性物質を樹脂結着剤中に分散させたものが用いられてきた。近年では、有機光導電性物質を用いた電子写真用感光体の研究が進み、感度や耐久性などが改善されて実用化されているものもある。

[0003] また、感光体には、暗所で表面電荷を保持する機能と、光を受容して電荷を発生する機能と、同じく光を受容して電荷を輸送する機能とが必要であるが、一つの層でこれらの機能を併せ持った、いわゆる単層型感光体と、主として電荷発生に寄与する層と暗所での表面電荷の保持および光受容時の電荷輸送に寄与する層とに機能分離した層を積層した、いわゆる積層型感光体とがある。

[0004] これらの感光体を用いた電子写真法による画像形成には、例えば、カールソン方式が適用される。この方式での画像形成は、暗所での感光体へのコロナ放電による帯電と、帯電された感光体表面上への原稿の文字や絵などの静電潜像の形成と、形成された静電潜像のトナーによる現像と、現像されたトナー像の紙などの支持体への定着とにより行われ、トナー像転写後の感光体は、除電、残留トナーの除去、光除電などを行った後、再使用に供される。

[0005] 実用化されている有機感光体は、無機感光体に比べ、可とう性、膜形成性、低コスト、安全性などの利点があり、材料の多様性から、さらに感度、耐久性などの改善が

進められている。

- [0006] 有機感光体のほとんどは、電荷発生層と電荷輸送層とに機能を分離した積層型の有機感光体である。一般に、積層型有機感光体は、導電性基体上に、顔料や染料などの電荷発生物質を含む電荷発生層と、ヒドラゾンやトリフェニルアミンなどの電荷輸送物質を含む電荷輸送層とを順に形成したものであり、電子供与性である電荷輸送物質の性質上、正孔移動型となり、感光体表面を負帯電したときに感度を有する。ところが負帯電型では、正帯電型に比べて帯電時に用いるコロナ放電が不安定であり、また、オゾンや窒素酸化物などを発生させるために、これらが感光体表面に吸着して、物理的、化学的劣化を引き起こしやすく、さらに、環境を悪化するという問題がある。このような点から、感光体としては負帯電型感光体よりも使用条件の自由度の大きい正帯電型感光体の方が、その適用範囲が広く有利である。
- [0007] そこで、正帯電型で使用するために、電荷発生物質と電荷輸送物質とを同時に樹脂バインダに分散させて単層の感光層として使用する方法が提案されており、一部実用化されている。しかし、単層型感光体は高速機に適用するには感度が十分ではなく、また、繰り返し特性などの点からもさらに改良が必要である。
- [0008] また、高感度化を目的として機能分離型の積層構造とするため、電荷輸送層上に電荷発生層を積層して感光体を形成し、正帯電型で使用方法も考えられるが、この方式では、電荷発生層が表面に形成されるため、コロナ放電、光照射、機械的摩耗などにより、繰り返し使用時における安定性などに問題が生ずる。この場合、電荷発生層の上にさらに保護層を設けることも提案されているが、機械的摩耗は改善されるものの、感度などの電気特性の低下を招くなどの問題は解消されていない。
- [0009] さらに、電荷発生層上に電子輸送性の電荷輸送層を積層して感光体を形成する方法も提案されている。
- [0010] 電子輸送性の電荷輸送物質としては、例えば、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレンなどが知られているが、この物質は発ガン性があることから、安全上問題がある。また、その他、特許文献1〜特許文献4などではシアノ化合物やキノン系化合物などが提案されているが、実用化に十分な電子輸送能を有するものは得られていなかった。
- [0011] さらに、例えば、特許文献5〜15、非特許文献1〜4等において、数多くの電子

輸送物質やこれを用いた電子写真用感光体が提案、記載され、注目を浴びるようになってきている。また、単層型感光層中に、例えば、特許文献16ー特許文献20に記載されているような正孔輸送物質および電子輸送物質を組み合わせて用いた感光体が高感度であるとして着目され、一部実用化されている。

[0012] これに対し、本発明者らはこれまでに、優れた電子輸送性を有する物質を含有する感光体を種々提案している(例えば、特許文献21ー特許文献25などに記載)。

[0013] 特許文献1:特開平1-206349号公報

特許文献2:特開平6-59483号公報

特許文献3:特開平9-190002号公報

特許文献4:特開平9-190003号公報

特許文献5:特開平4-360148号公報

特許文献6:特開平3-290666号公報

特許文献7:特開平5-92936号公報

特許文献8:特開平9-151157号公報

特許文献9:特開平5-279582号公報

特許文献10:特開平7-179775号公報

特許文献11:特開平10-73937号公報

特許文献12:特開平4-338760号公報

特許文献13:特開平1-230054号公報

特許文献14:特開平8-278643号公報

特許文献15:特開2001-222122号公報

特許文献16:特開平5-150481号公報

特許文献17:特開平6-130688号公報

特許文献18:特開平9-281728号公報

特許文献19:特開平9-281729号公報

特許文献20:特開平10-239874号等公報

特許文献21:特開2000-75520号公報

特許文献22:特開2000-199979号公報

特許文献23:特開2000-143607号公報

特許文献24:特開2001-142239号公報

特許文献25:特開2001-215742号公報

非特許文献1:電子写真学会誌Vol.30,p266-273(1991)

非特許文献2:Pan-Pacific Imaging Conference/Japan Hardcopy'98 July 15-17,1998
JA HALL,Tokyo,Japan 予稿集p207-210

非特許文献3:Japan Hardcopy'97 論文集1997年7月9日、10日、11日JAホール(東京・大手町)p21-24

非特許文献4:Japan Hardcopy'92 論文集1992年7月6日、7日、8日JAホール(東京・大手町)p173-176

発明の開示

発明が解決しようとする課題

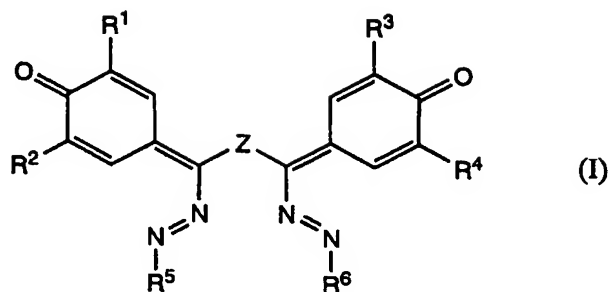
[0014] 上述のように、電子輸送性を有する電荷輸送物質については、従来より種々検討がなされてきているが、近年の高感度感光体に対する要請から、より優れた電子輸送性を有する新たな電荷輸送物質を用いることにより、高性能の感光体を実現することが求められていた。

[0015] そこで本発明の目的は、電子写真用感光体用途に有用な電子輸送能に優れた化合物を提供することにある、また、かかる新規な有機材料を感光層中に電荷輸送物質として用いることにより、高感度な複写機用およびプリンター用の正帯電型電子写真用感光体およびそれを用いた電子写真装置を提供することにある。

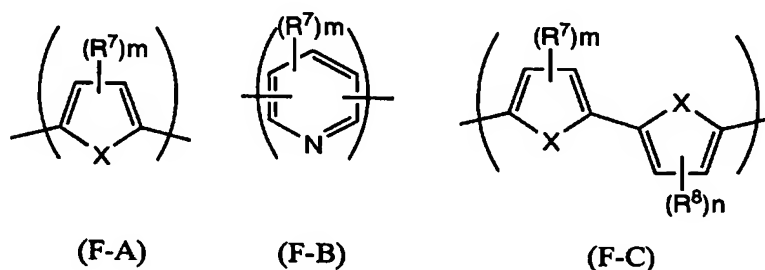
課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記目的を達成するために各種有機材料について鋭意検討した結果、以下に示す一般式(I)で示される特定の電子輸送性を有する化合物を電荷輸送物質として使用することにより、正帯電で使用可能な高感度感光体を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] 即ち、上記課題を解決するために、本発明は、下記一般式(I)、



(式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、Zは下記一般式(F-A)、(F-B)または(F-C)、



(式中、 R^7 および R^8 は、同一または異なって、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基を表し、mおよびnは0～2の整数を表し、Xは硫黄原子または酸素原子を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される構造を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される構造を有することを特徴とする新規化合物である。

[0018] また、上記課題を解決するために、本発明は、導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を設けた電子写真用感光体において、該感光層が、上記新規化合物(I)の少なくとも一種を含有することを特徴とする電子写真用感光体である。

[0019] さらに、本発明は、上記本発明の電子写真用感光体を備え、かつ、正帯電プロセスにて帯電プロセスを行うことを特徴とする電子写真装置である。

発明の効果

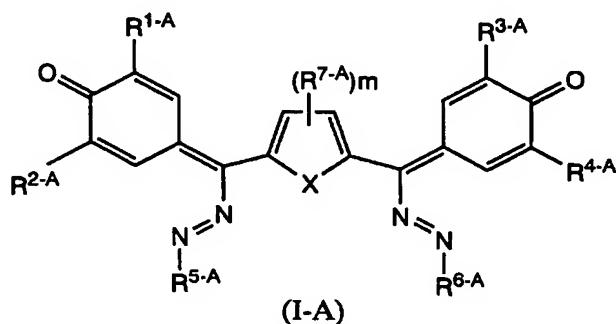
[0020] 本発明によれば、電子輸送性に優れた化合物を得ることができ、この化合物を、電子写真用感光体等の有機化合物を用いた電子デバイスに適用することにより、電気特性等を向上することが可能となる。また、本発明によれば、導電性基体上に設けた感光層中に、電荷輸送物質としてこの化合物を用いることとしたため、正帯電において高感度で電気特性に優れた感光体を得ることが可能となった。また、電荷発生物質は露光光源の種類に対応して好適な物質を選ぶことができるので、フタロシアニン化合物、スクアリウム化合物、ビスアゾ化合物などを用いることにより、半導体レーザープリンターや複写機に使用可能な感光体を得ることができる。さらに、必要に応じて表面に被覆層を設置することで、耐久性を向上することが可能である。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明の好適な実施の形態について、詳細に説明する。

最初に前記一般式(I)で示される化合物について説明する。

前記一般式(I)で示される化合物としては、Zが前記一般式(F-A)で示される構造である下記一般式(I-A)、



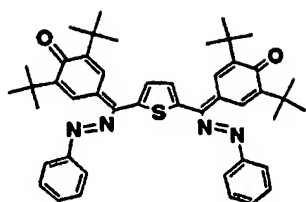
(式(I-A)中、R^{1-A}、R^{2-A}、R^{3-A}およびR^{4-A}は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1〜12のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、R^{5-A}およびR^{6-A}は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、R^{7-A}は置換基を有してもよい炭素数

1ー12のアルキル基を表し、Xは硫黄原子または酸素原子を表し、mは0ー2の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1ー6のアルキル基、アリール基、炭素数1ー6のハロゲン化アルキル基、または炭素数1ー6のアルコキシ基を表す)で示される化合物が挙げられる。上記一般式(I-A)で示される化合物の具体例を、下記の構造式(I-A-1)ー(I-A-40)にて示すが、本発明においては、これらの化合物に限定されるものではない。なお、以下、具体例中の

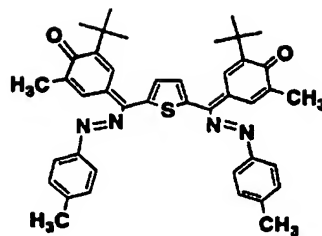


はt-ブチル基を表す。

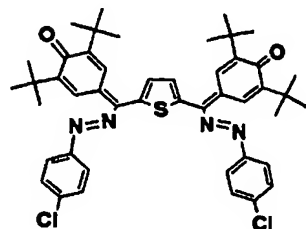
[0022]



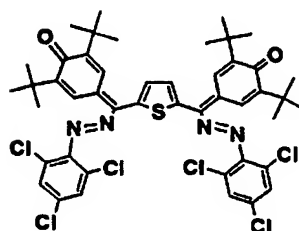
(I-A-1)



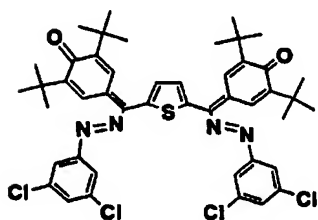
(I-A-2)



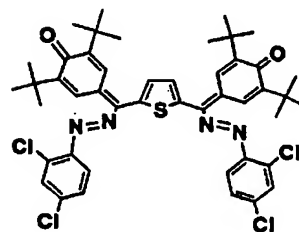
(I-A-3)



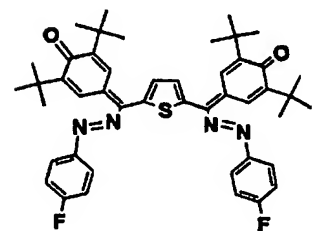
(I-A-4)



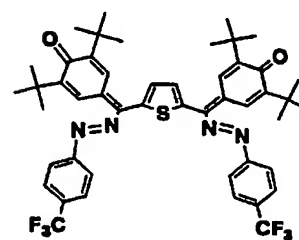
(I-A-5)



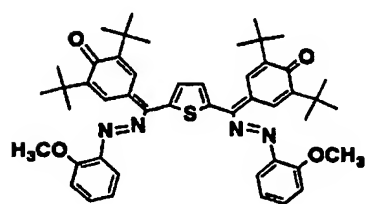
(I-A-6)



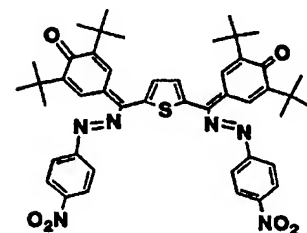
(I-A-7)



(I-A-8)

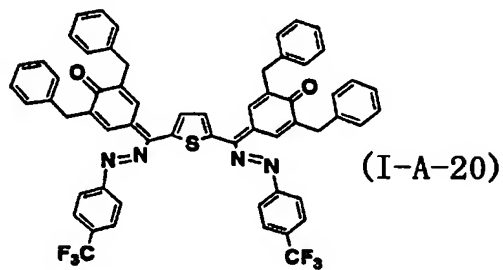
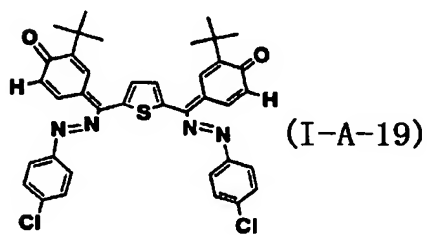
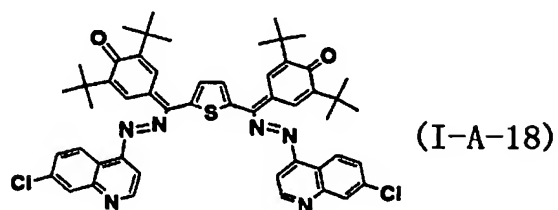
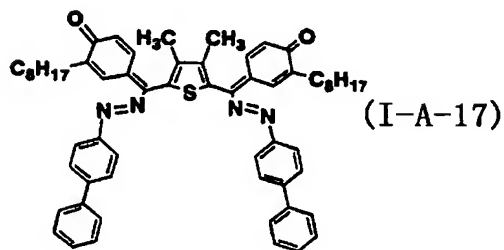
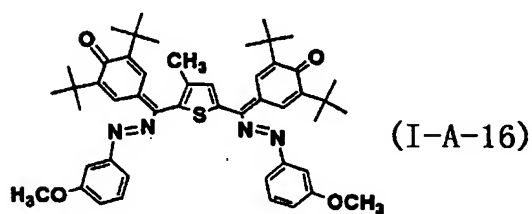
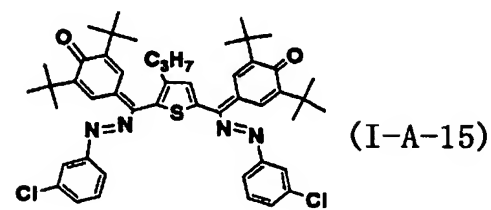
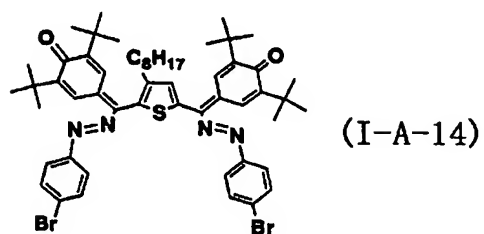
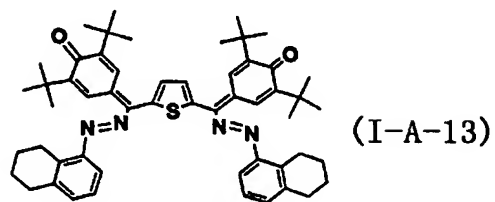
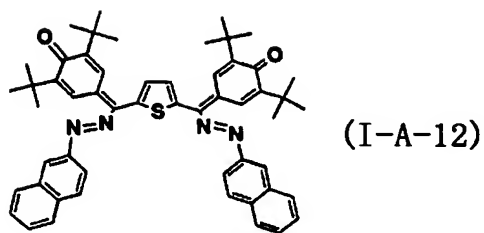
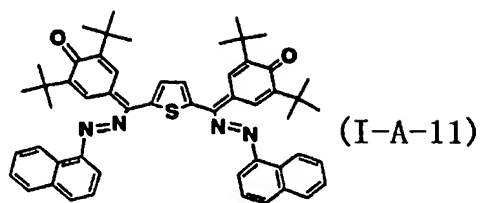


(I-A-9)

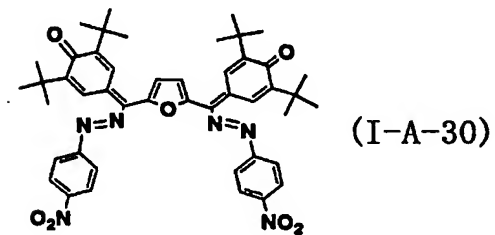
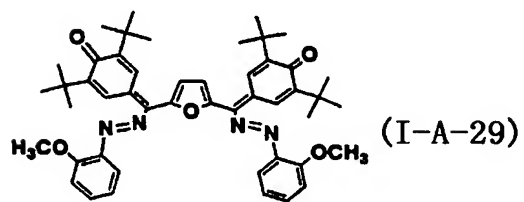
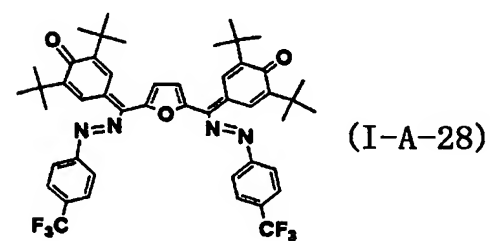
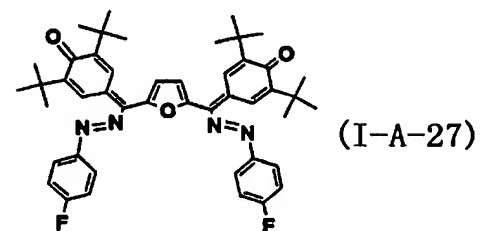
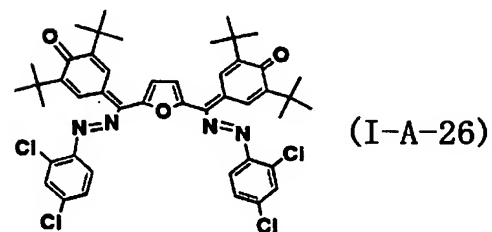
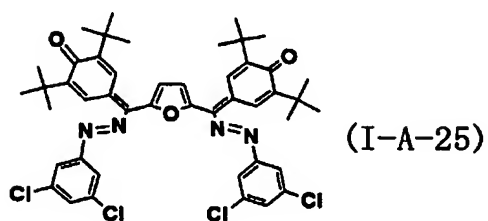
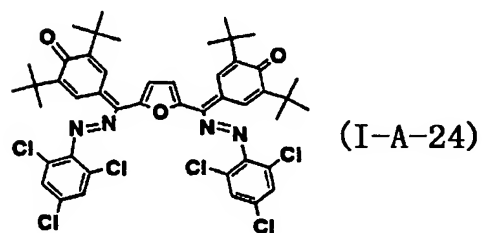
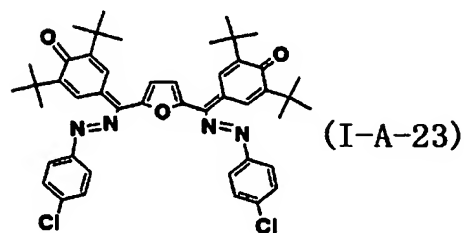
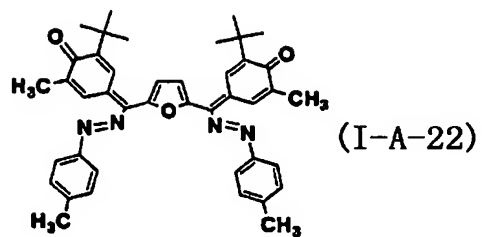
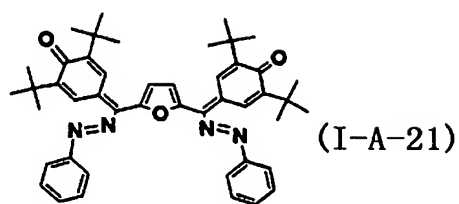


(I-A-10)

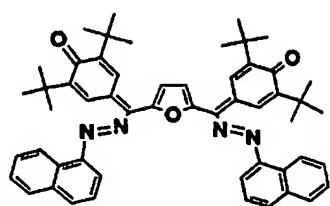
[0023]



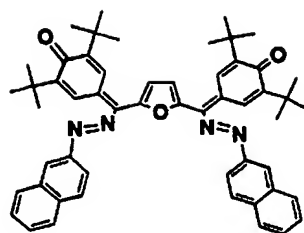
[0024]



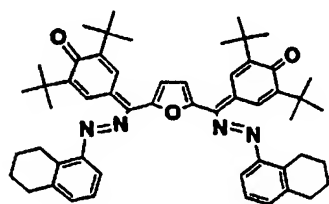
[0025]



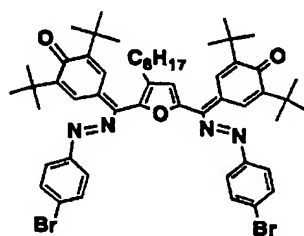
(I-A-31)



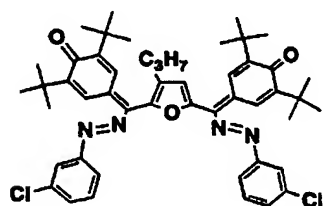
(I-A-32)



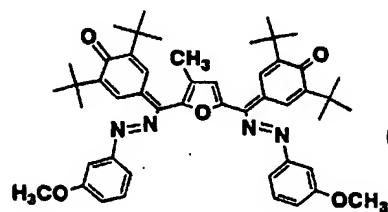
(I-A-33)



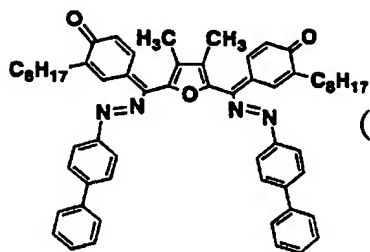
(I-A-34)



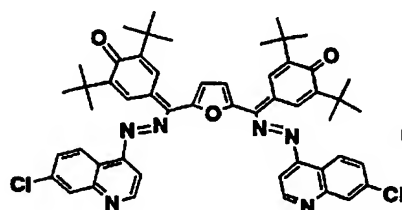
(I-A-35)



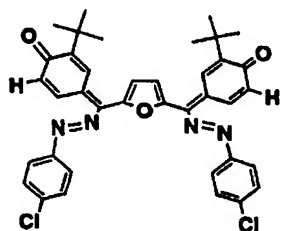
(I-A-36)



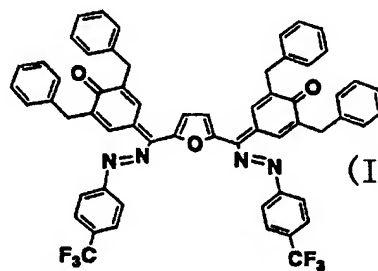
(I-A-37)



(I-A-38)

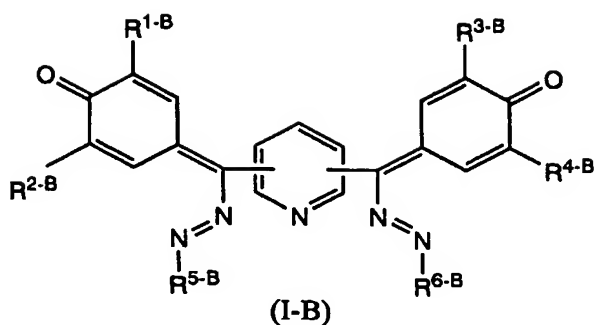


(I-A-39)



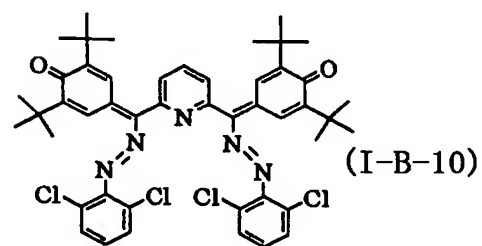
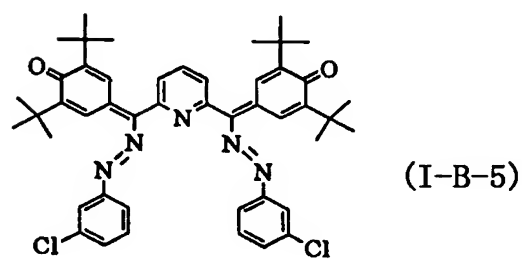
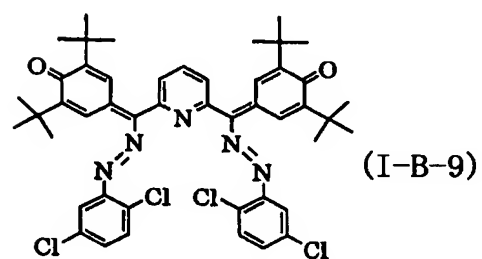
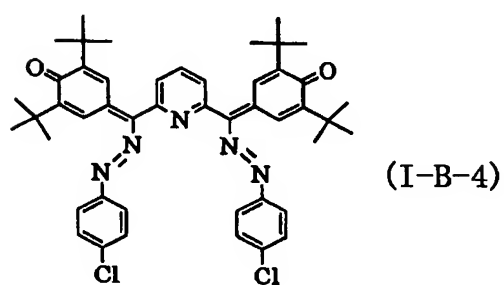
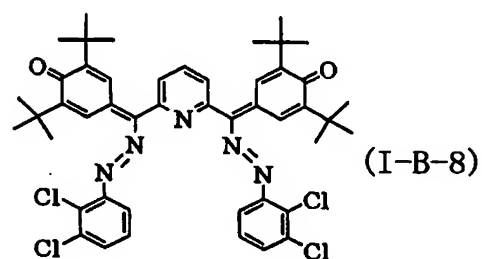
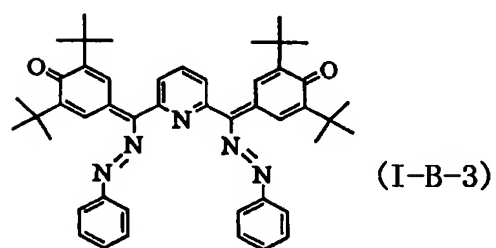
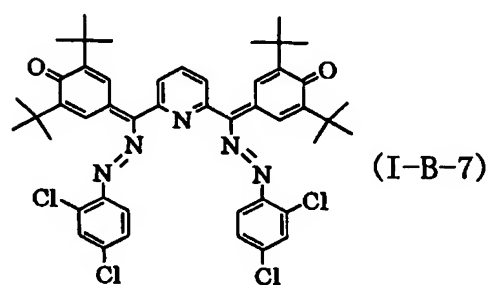
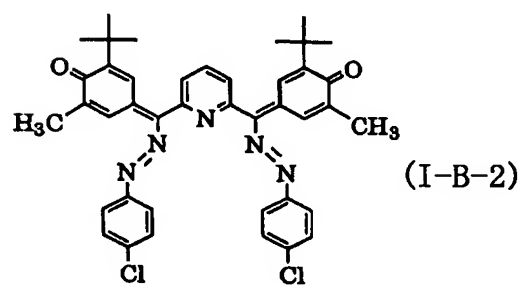
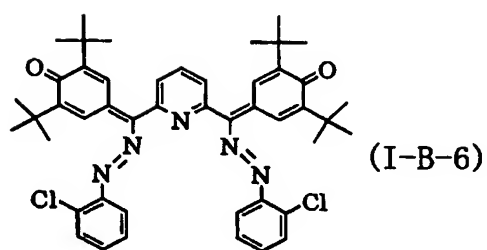
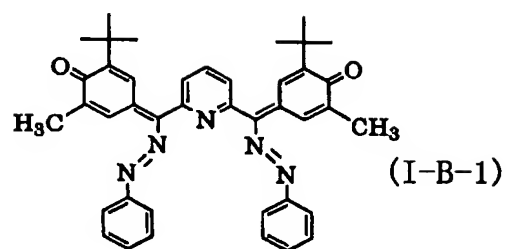
(I-A-40)

[0026] また、前記一般式(I)で示される化合物としては、Zが前記一般式(F-B) (m=0)で示される構造である下記一般式(I-B)、

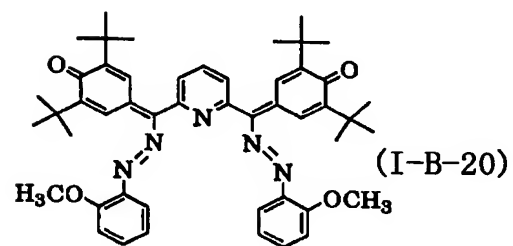
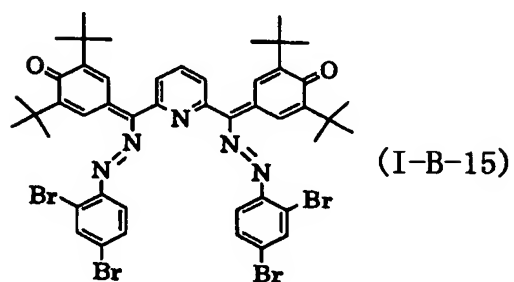
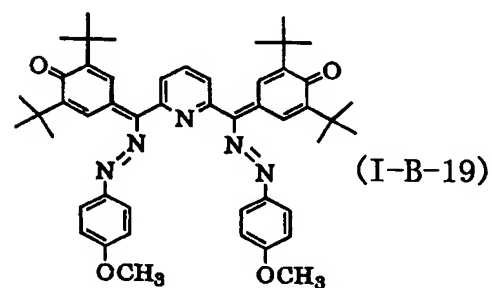
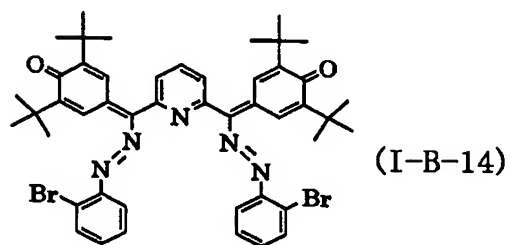
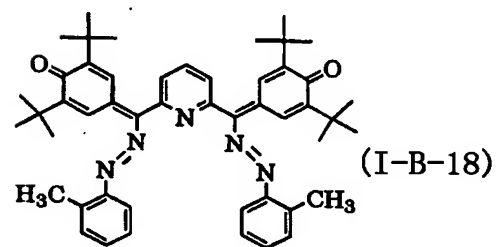
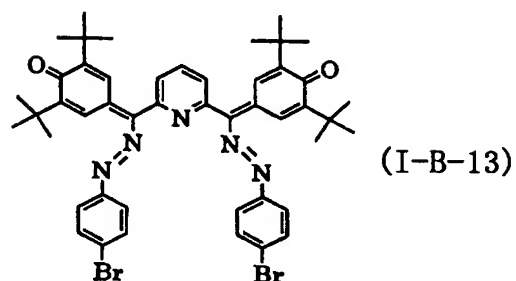
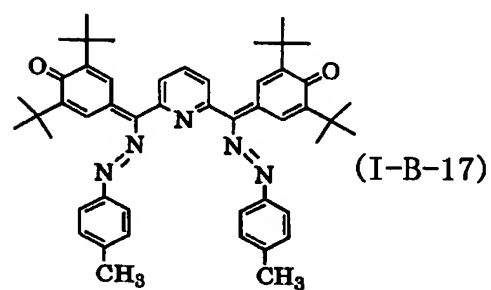
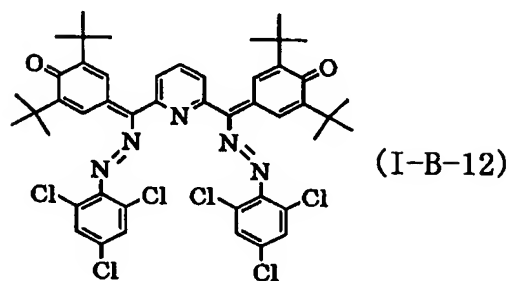
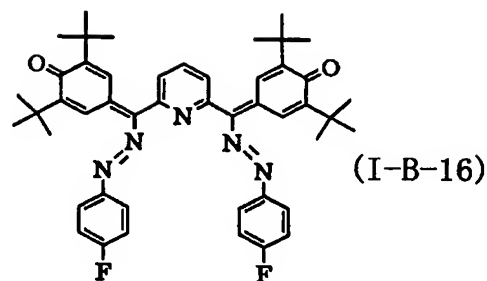
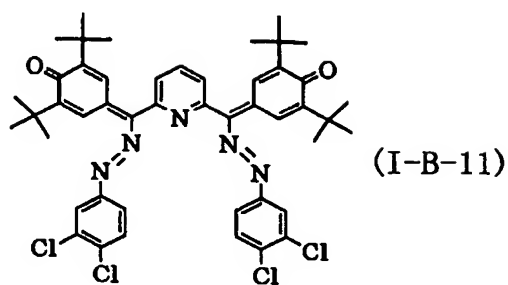


(式(I-B)中、 R^{1-B} 、 R^{2-B} 、 R^{3-B} および R^{4-B} は同一または異なって、水素原子または置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基を表し、 R^{5-B} および R^{6-B} は同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、置換基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、フッ化アルキル基またはニトロ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される化合物も挙げられる。上記一般式(I-B)で示される化合物の具体例を、下記の構造式(I-B-1)～(I-B-30)にて、また、それ以外の前記一般式(I)で示される化合物の具体例を下記の構造式(I-B-31)～(I-B-40)にて示すが、本発明においては、これらの化合物に限定されるものではない。

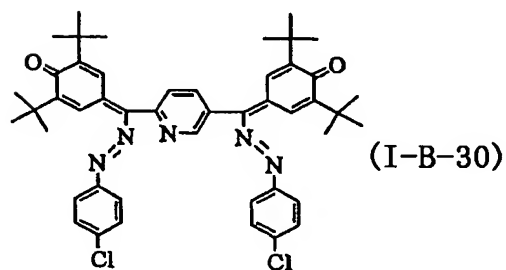
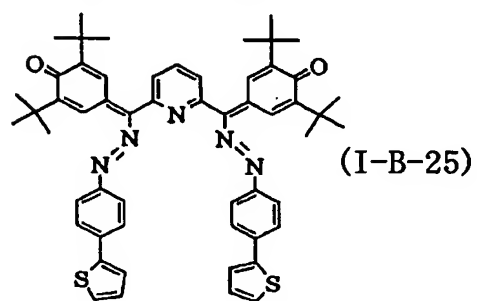
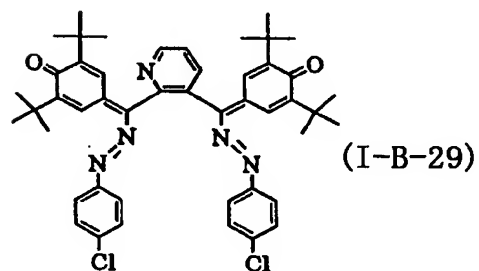
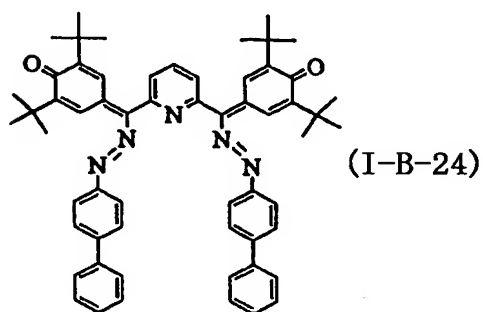
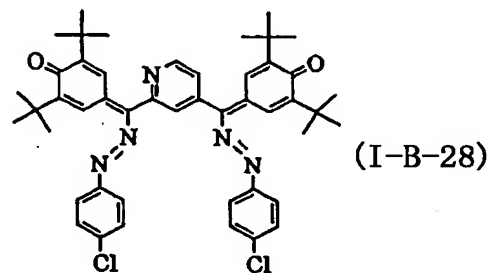
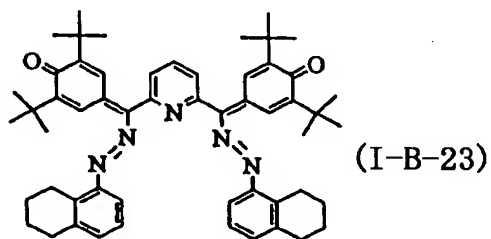
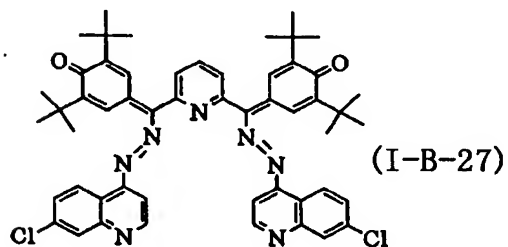
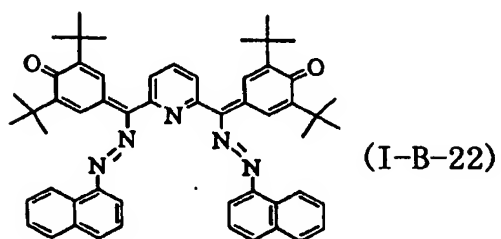
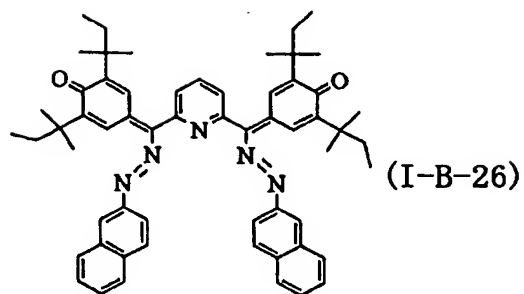
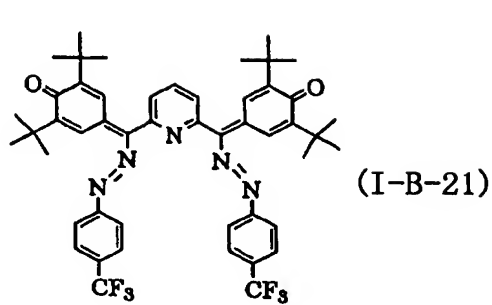
[0027]



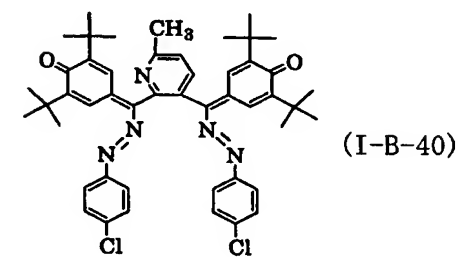
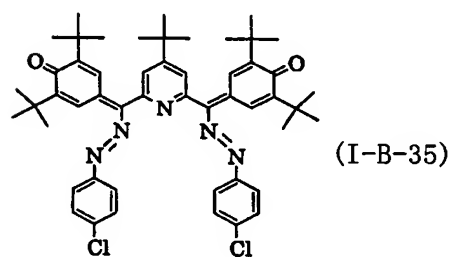
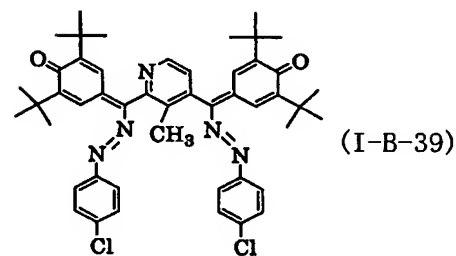
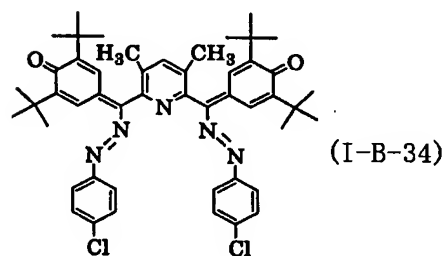
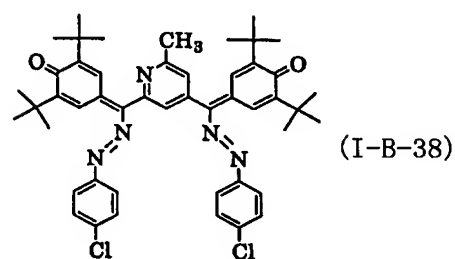
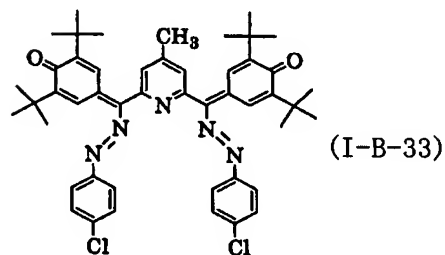
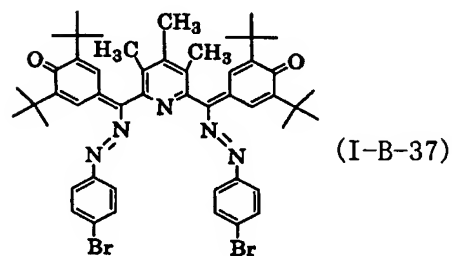
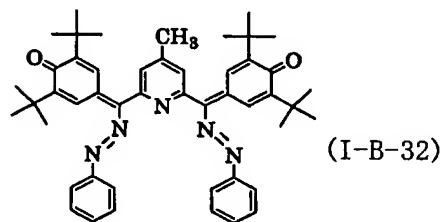
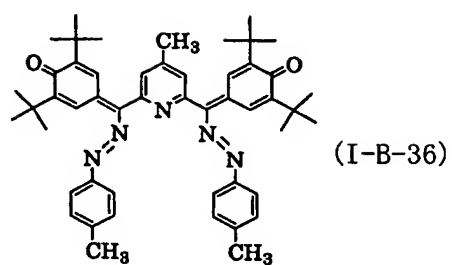
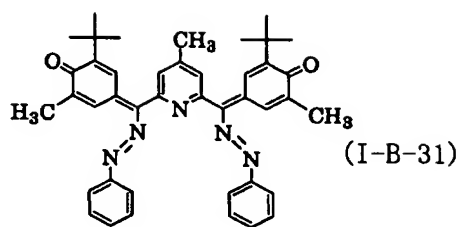
[0028]



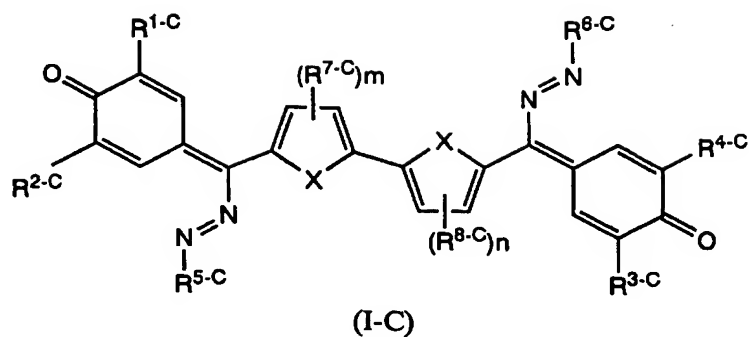
[0029]



[0030]

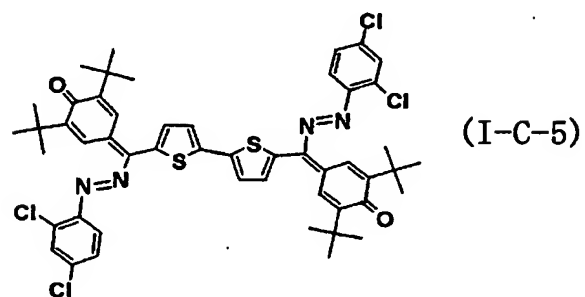
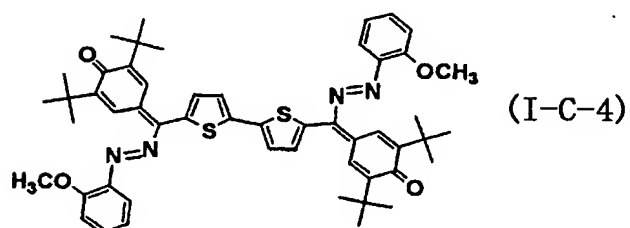
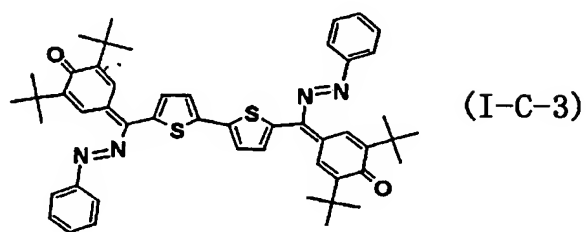
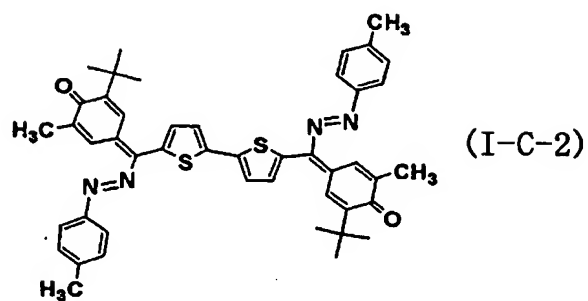
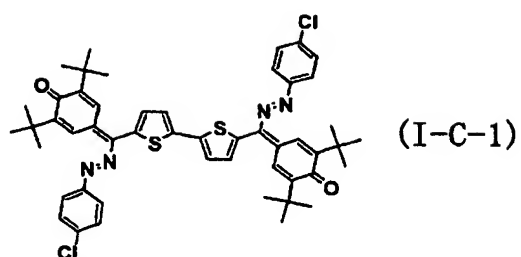


[0031] 更に、前記一般式(I)で示される化合物としては、Zが前記一般式(F-C)で示される構造である下記一般式(I-C)、

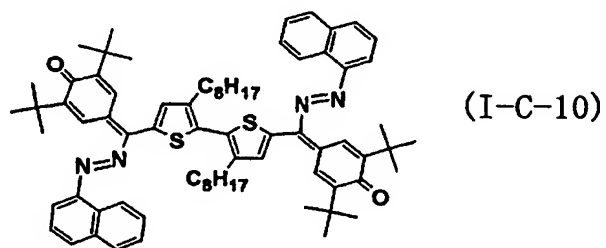
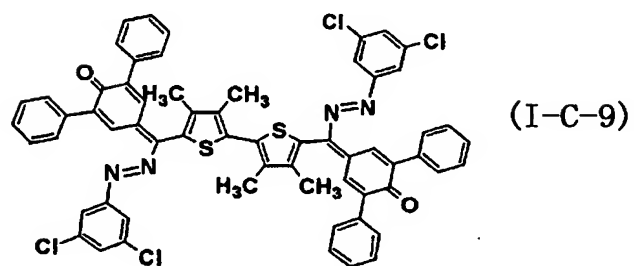
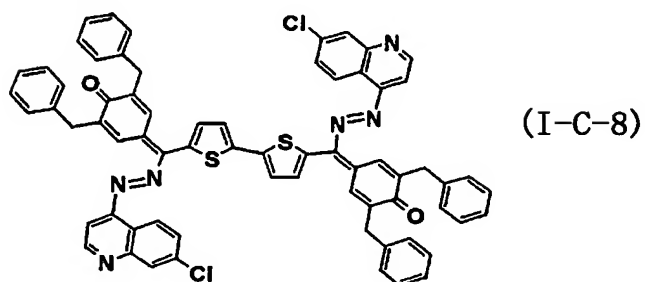
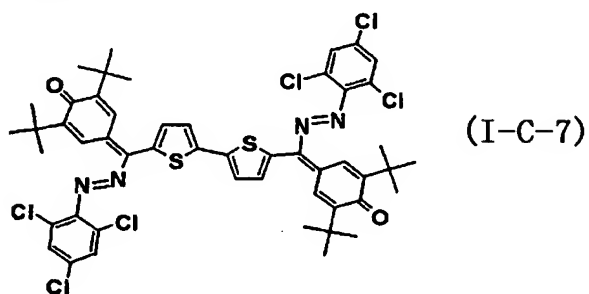
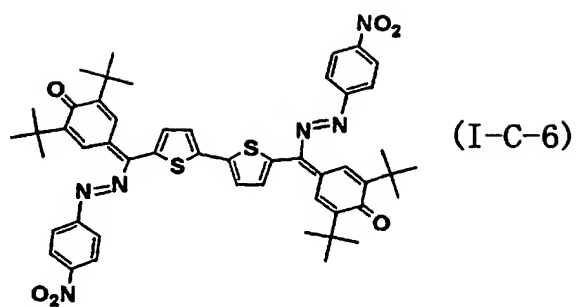


(式(I-C)中、 R^{1-C} 、 R^{2-C} 、 R^{3-C} および R^{4-C} は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^{5-C} および R^{6-C} は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または複素環基を表し、 R^{7-C} および R^{8-C} は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基を表し、Xは硫黄原子あるいは酸素原子を表し、mおよびnは1～2の整数を表し、置換基は、塩素および臭素などのハロゲン原子、ニトロ基、メチル基などの炭素数1～6のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはメキシ基などのアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される化合物も挙げられる。上記一般式(I-C)で示される化合物の具体例を、下記の構造式(I-C-1)～(I-C-19)にて示すが、本発明においては、これらの化合物に限定されるものではない。

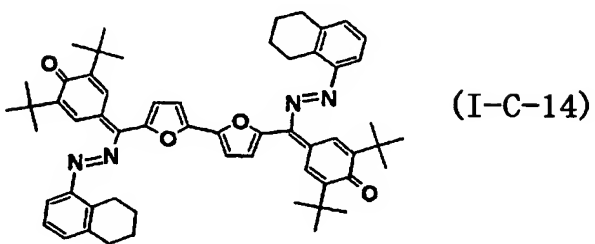
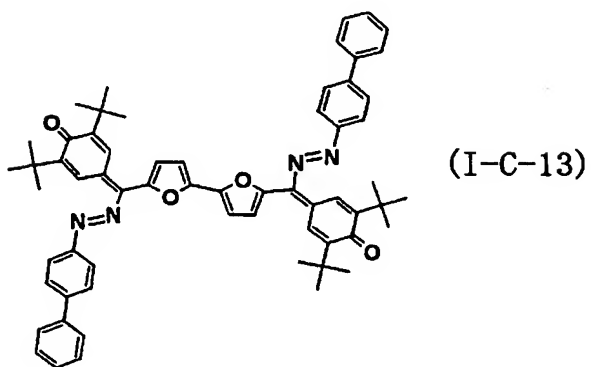
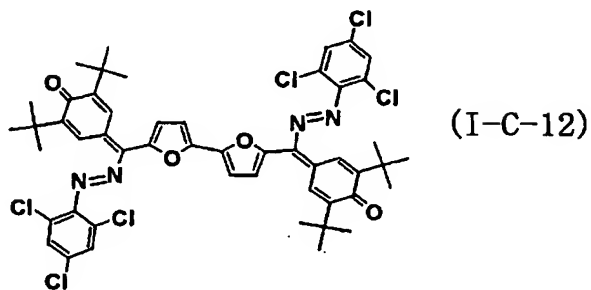
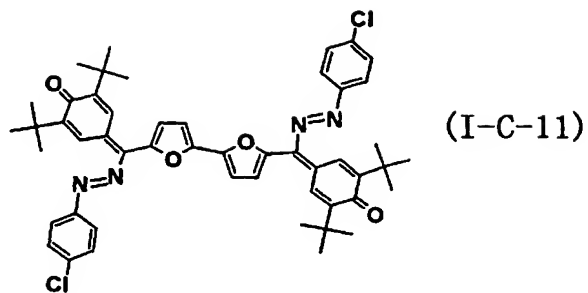
[0032]



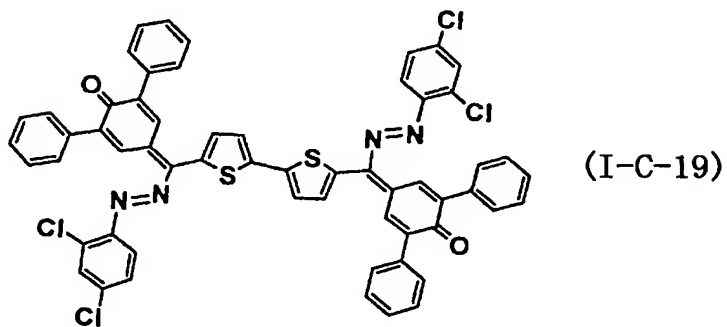
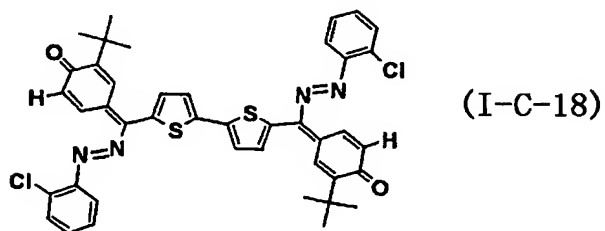
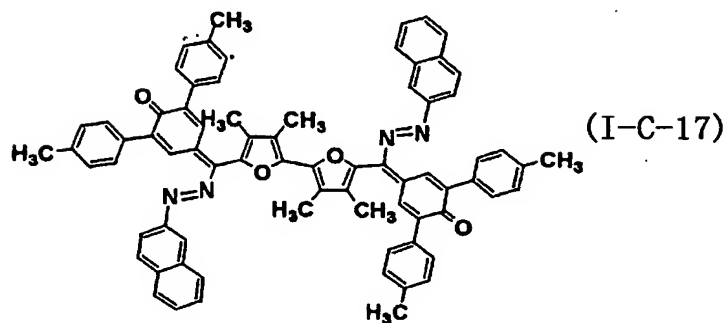
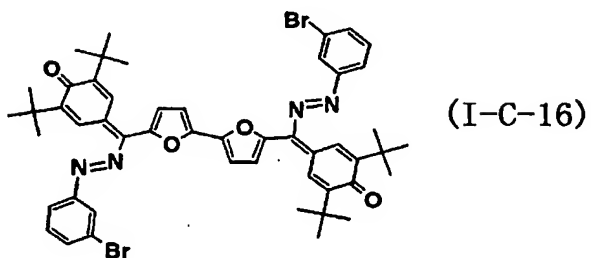
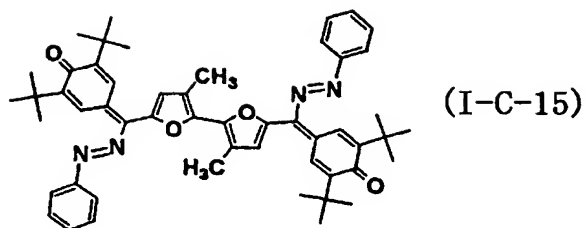
[0033]



[0034]



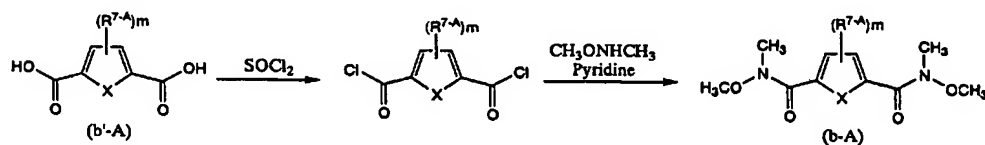
[0035]



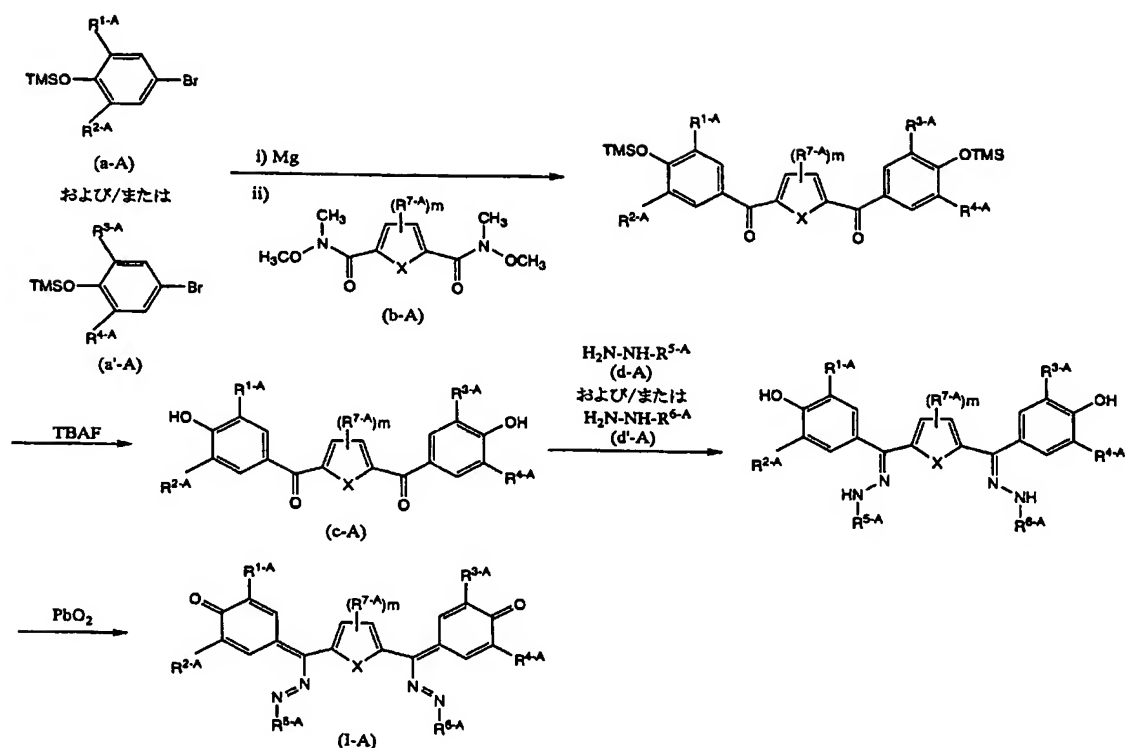
[0036] 本発明に係る前記一般式(I-A)で示される化合物は、例えば、下記反応式(1-A

）および(2-A)に従い合成することができる。即ち、まず、下記反応式(1-A)に示すように、構造式(b'-A)で示される化合物から構造式(b-A)で示される化合物を合成する。次に、下記反応式(2-A)に示すように、この構造式(b-A)で示される化合物を構造式(a-A)および／または(a'-A)で示される化合物と適当な有機金属試薬(例えば、マグネシウムなど)で反応させて、その後、保護基(TMS:トリメチルシリル基)を取り去ることにより、構造式(c-A)で示される化合物を合成する。さらに、この構造式(c-A)で示される化合物と、構造式(d-A)および／または(d'-A)で示される化合物との脱水縮合を行った後、適当な触媒(例えば、二酸化鉛(PbO₂)など)で酸化することにより、構造式(1-A)で示される化合物を合成することができる。なお、下記反応式(2-A)中の「TBAF」とはフッ化テトラブチルアンモニウムを表す。

[0037] 反応式(1-A)

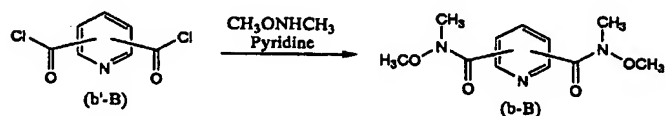


[0038] 反応式(2-A)

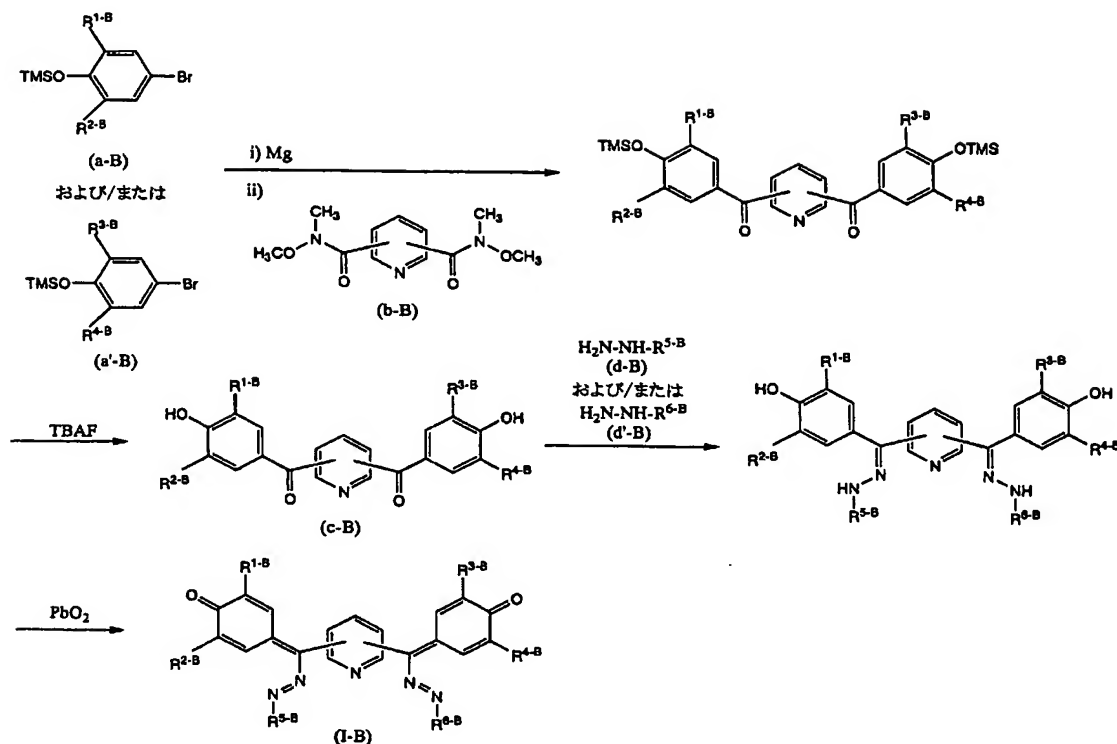


[0039] また、本発明に係る前記一般式(I-B)で示される化合物は、例えば、下記反応式(1-B)および(2-B)に従い合成することができる。即ち、まず、下記反応式(1-B)に示すように、構造式(b'-B)で示される化合物から構造式(b-B)で示される化合物を合成する。次に、下記反応式(2-B)に示すように、構造式(b-B)で示される化合物と、構造式(a-B)および/または(a'-B)で示される化合物とを、適当な有機金属試薬(例えば、マグネシウムなど)で反応させ、その後、保護基(TMS:トリメチルシリル基)を取り去ることにより、構造式(c-B)で示される化合物を合成し、その後、構造式(d-B)および/または(d'-B)で示される化合物との脱水縮合後、適当な触媒(例えば、二酸化鉛(PbO_2)など)で酸化することにより、構造式(I-B)で示される化合物を合成することができる。なお、下記反応式(2-B)中の「TBAF」はフッ化テトラブチルアンモニウムを表す。

[0040] 反応式(1-B)

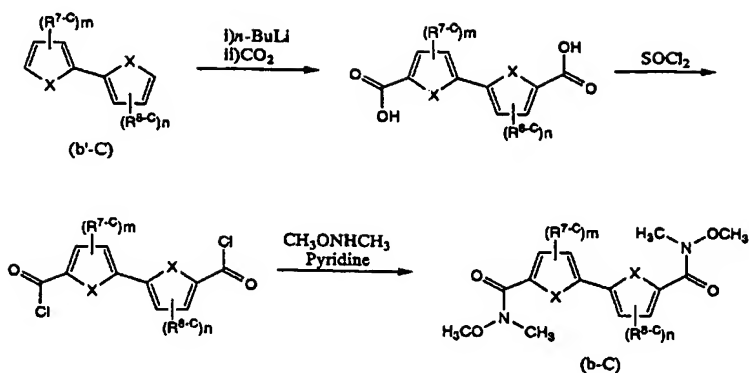


[0041] 反応式(2-B)

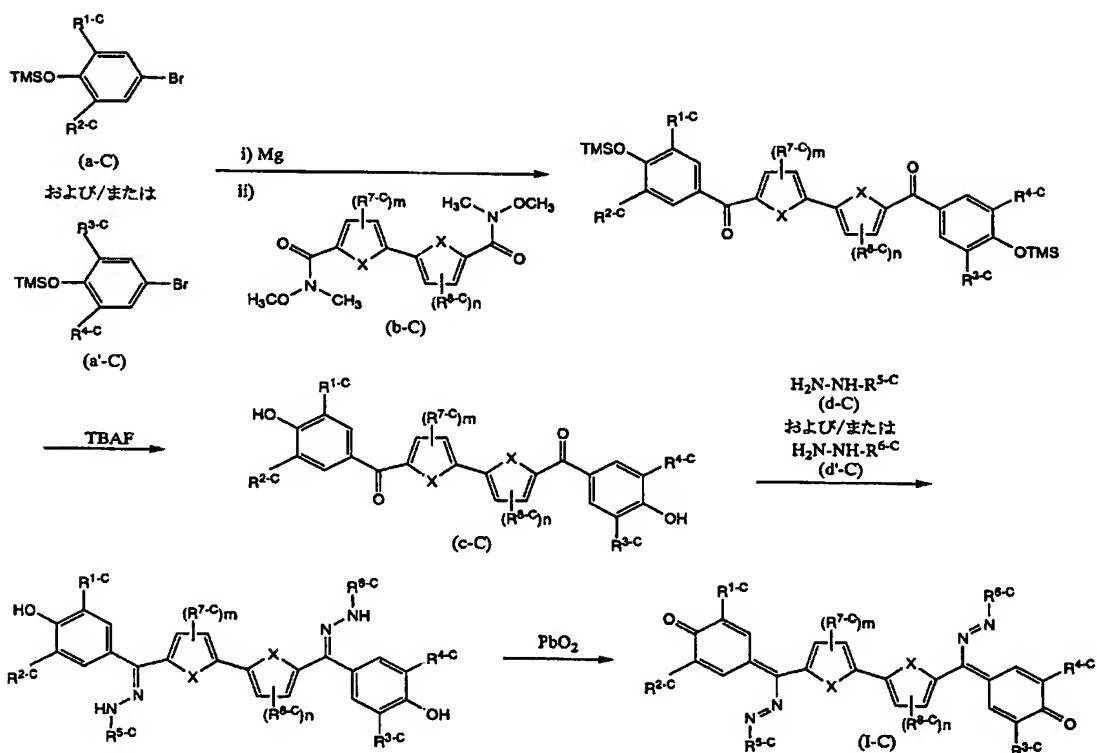


[0042] さらに、本発明に係る前記一般式(I-C)で示される化合物は、例えば、下記反応式(1-C)、(2-C)に従い合成することができる。即ち、まず、下記反応式(1-C)に示すように、構造式(b'-C)で示される化合物から構造式(b-C)で示される化合物を合成する。次に、下記反応式(2-C)に示すように、構造式(b-C)で示される化合物と構造式(a-C)および/または(a'-C)で示される化合物とを適当な有機金属試薬(例えば、マグネシウムなど)で反応させ、その後、保護基(TMS:トリメチルシリル基)を取り去ることにより構造式(c-C)で示される化合物を合成し、その後構造式(d-C)および/または(d'-C)で示される化合物との脱水縮合後、適当な触媒(例えば、二酸化鉛(PbO_2)など)で酸化することにより、構造式(I-C)で示される化合物を合成することができる。なお、下記反応式(2-C)中の「TBAF」はフッ化テトラブチルアンモニウムを表す。

[0043] 反応式(1-C)



[0044] 反応式(2-C)



[0045] 以下、本発明の電子写真用感光体の実施の形態について図面を参照しつつ詳細に説明する。

図1および図2は、感光体の各種構成例を示す模式的断面図であり、符号1は導電性基体、2および5は感光層、3は電荷発生層、4は電荷輸送層、6は被覆層を夫々示す。図1は、いわゆる単層型感光体の一構成例を示しており、導電性基体1上に電荷発生物質と電荷輸送物質とを樹脂バインダ(結着剤)中に分散した単層の感光層

2が設けられ、さらに、必要に応じて被覆層(保護層)6が積層されている。この単層型感光体は、電荷発生物質を電荷輸送物質および樹脂バインダを溶解した溶液中に分散せしめ、この分散液を導電性基体上に塗布することによって作製することができる。さらに、必要な場合には被覆層6、例えば、無機金属保護層を塗布形成することができる。

[0046] 図2は、いわゆる積層型感光体の一構成例を示しており、導電性基体1上に、電荷発生物質を主体とする電荷発生層3と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層4とが順次積層された感光層5が設けられている。この積層型感光体は、導電性基体上に電荷発生物質を真空蒸着するか、または、電荷発生物質の粒子を溶剤または樹脂バインダ中に分散して得た分散液を塗布、乾燥して電荷発生層を形成し、次いで、その上に電荷輸送物質および樹脂バインダを溶解した溶液を塗布、乾燥して電荷輸送層を形成することにより作製することができる。

[0047] また、図示はしていないが、いずれのタイプの感光体においても、導電性基体と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は、導電性基体から感光層への不要な電荷の注入防止や、基体表面上の欠陥被覆、感光層の接着性向上等の目的で必要に応じて設けることができ、樹脂を主成分とする層やアルマイト等の酸化皮膜等からなる。

[0048] なお、本発明のいずれのタイプの感光体も、電荷輸送物質として、前記一般式(I)で示される本発明に係る電子輸送性を有する化合物の少なくとも一種を含有する。

[0049] 以下、本発明の感光体の好適な実施の形態を図2に示す積層型感光体について説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではない。

[0050] 導電性基体1は、感光体の電極としての役目と同時に他の各層の支持体ともなっており、円筒状、板状、フィルム状のいずれでもよく、材質的にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属や、ガラス、樹脂などの上に導電処理を施したものなどを用いることができる。

[0051] 電荷発生層3は、前述したように電荷発生物質の粒子を樹脂バインダ中に分散させた材料を塗布するか、あるいは、真空蒸着する方法により形成され、光を受容して電荷を発生する。また、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の

電荷輸送層4への注入性が重要であり、電場依存性が少なく、低電場でも注入の良いことが望ましい。

- [0052] 電荷発生物質としては、無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、各種アゾ、キノン、インジゴ、シアニン、スクアリリウム、アズレニウム、ピリリウム化合物などの顔料あるいは染料や、セレンまたはセレン化合物などが用いられ、画像形成に使用される露光光源の光波長領域に応じて好適な物質を選ぶことができる。電荷発生層は電荷発生機能を有すればよいので、その膜厚は電荷発生物質の光吸収係数より決まり、一般的には $5\mu\text{m}$ 以下であり、好適には $2\mu\text{m}$ 以下である。さらに、電荷発生層は、電荷発生物質を主体としてこれに電荷輸送物質などを添加して使用することも可能である。
- [0053] 電荷発生層3用の樹脂バインダとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、塩化ビニル、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ジアリルフタレート樹脂、メタクリル酸エステルの重合体および共重合体などを適宜組み合わせて使用することが可能である。
- [0054] 電荷輸送層4は、樹脂バインダ中に電荷輸送物質を分散させた塗膜であり、暗所では絶縁体層として感光体の電荷を保持し、光受容時には電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮する。前述したように、本発明においては、かかる電荷輸送物質として、前記一般式(I)で示される本発明に係る電子輸送性を有する化合物の少なくとも一種を含有させることが必要であるが、他の電荷輸送物質を含有させてもよい。本発明に係る化合物の好適添加量は、電荷輸送層4中に含まれる材料全体に対して、好適には10〜60重量%であり、より好適には15〜50重量%である。
- [0055] 電荷輸送層4用の樹脂バインダとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、メタクリル酸エステルの重合体および共重合体などを用いることができる。
- [0056] また、電荷輸送層4には感光体を使用する際に使用上障害となるオゾン劣化などを防止する目的で、アミン系、フェノール系、硫黄系、亜リン酸エステル系、リン系などの酸化防止剤を含有させることも可能である。
- [0057] 図1に示す被覆層6は、暗所ではコロナ放電の電荷を受容して保持する機能を有しており、かつ、感光層が感応する光を透過する性能を有し、露光時に光を透過して

感光層に到達させ、発生した電荷の注入を受けて表面電荷を中和消滅させることが必要である。被覆層の材料としては、有機系の材料として、ポリエステル、ポリアミドなどの有機絶縁性皮膜形成材料を適用することができる。また、これら有機材料と、ガラス、 SiO_2 などの無機材料、さらには金属、金属酸化物などの電気抵抗を低減せしめる材料とを混合して用いることができる。無機系の材料としては、非晶質のケイ素-炭素(SiC)複合膜被覆層等の気相成長法によって成膜された層などを適用することができる。被覆層は、上述の通り電荷発生物質の光の吸収極大の波長領域においてできるだけ透明であることが望ましい。

[0058] 被覆層自体の膜厚は、被覆層の配合組成にも依存するが、繰り返し連続使用したとき残留電位が増大するなどの悪影響が出ない範囲で任意に設定することができる。

[0059] 尚、図1に示す単層型感光体の場合においても、前記一般式(I)で示される本発明に係る電子輸送性を有する化合物の少なくとも一種を感光層2中に含有させることが必要であるが、その他の材料等は、上述の積層型感光体と同様のものを用いることができ、特に制限されるものではない。好適には、電荷輸送物質として前記一般式(I)の化合物と共に、正孔輸送物質を含有させる。正孔輸送物質としては、ベンジジン誘導体やトリフェニルアミン誘導体などが好ましい。この場合、これらの好適添加量としては、感光層形成塗膜中に含まれる材料全体に対して、本発明に係る化合物については好適には10〜60重量%であり、より好適には15〜50重量%であり、正孔輸送物質については好適には10〜60重量%であり、より好適には20〜50重量%である。

[0060] また、感光体の表面層(被覆層を設けた場合には被覆層、被覆層を設けない場合には最外側にあたる感光層)には、レベリング材として、シリコンオイルを添加したり、潤滑性を付与する等の目的で、シリコンオイル、四フッ化エチレン等のフッ素樹脂微粒子、シリコン樹脂微粒子、フッ素系グシ型グラフトポリマー等のシリコンやフッ素を含有するポリマーを含有させることが可能である。

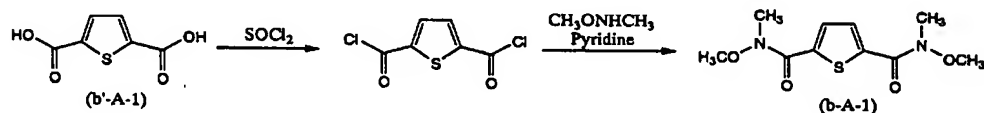
実施例

[0061] 以下、本発明の実施例について説明する。

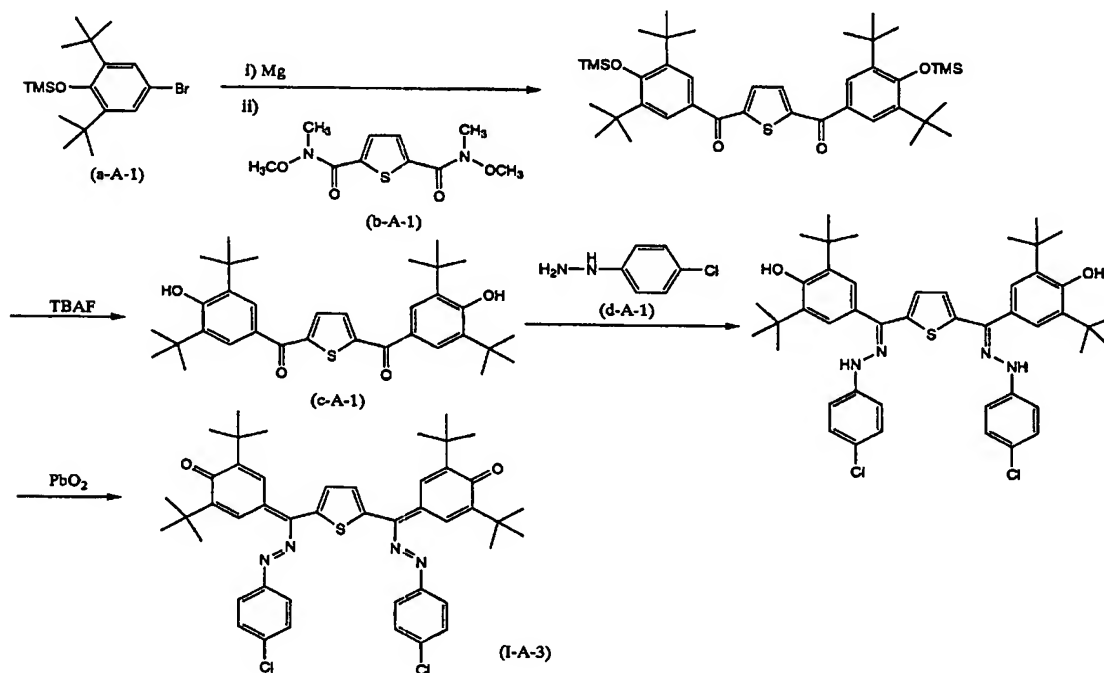
合成実施例1-A: 前記具体例(I-A-3)の化合物の合成

下記反応式(1-A-1)および(2-A-1)に従い、前記具体例(I-A-3)で示される化合物を合成した。

[0062] 反応式(1-A-1)



[0063] 反応式(2-A-1)



[0064] チオフェンジカルボン酸(上記構造式(b'-A-1))100mmol(17.2g)に塩化チオニル250mmol(29.8g)を加えて、加熱還流した。その後、過剰の塩化チオニルを減圧下で留去し、オイル状物質を得た。この化合物とN, O-ジメチルヒドロキシアミン塩酸塩200mmol(19.5g)のジクロロメタン溶液に、室温、窒素雰囲気下で、ピリジン600mmol(47.5g)を室温で加えて2時間攪拌した。その後、塩酸水へ注ぎ、ジクロロメタンで抽出し濃縮することにより、粗生成物として、収量21.1g(81.7%)で上記構造式(b-A-1)で表される化合物を得た。

- [0065] 次に、上記構造式(b-A-1)で表される化合物30mmol(7.75g)のTHF溶液に、マグネシウム99mmol(2.41g)と、4-ブromo-2,6-ジ-tert-ブチル-1-(トリメチルシロキシ)ベンゼン(a-A-1)90mmol(32.2g)のTHF溶液より調整したGrignard試薬を滴下し、室温で3時間攪拌した。その後、少量の1N塩酸水溶液を加えて反応を終了させた。さらに、1.0Mフッ化テトラブチルアンモニウムTHF溶液(TBAF)90mmol(90ml)を加えて攪拌した後、塩酸水へ注ぎ、ジクロロメタンで抽出し濃縮することにより、粗生成物として、収量8.12g(49.2%)で前記構造式(c-A-1)で表される化合物を得た。
- [0066] さらに、上記構造式(c-A-1)で表される化合物10mmol(5.48g)、p-クロロフェニルヒドラジン塩酸塩(前記構造式(d-A-1))30mmol(5.37g)をピリジンとエタノール混合液に溶解し、加熱還流した。反応液を塩酸水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出して、濃縮した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製することにより、粗生成物を得た。
- [0067] 上記粗生成物のクロロホルムに、室温で、二酸化鉛(PbO_2)30mmol(7.18g)を加えて攪拌した。残渣をろ別した後、反応液を濃縮して得られた固形分をヘキサンで再結晶することにより、前記構造式(I-A-3)で表される化合物を得た。収量4.9g(収率61.7%)、MS m/z 792(M^+)であった。なお、全収率は24.8%であった。この構造式(I-A-3)の化合物のIRスペクトルを図3に、 ^1H -NMRスペクトルを図4に、夫々示す。
- [0068] 合成実施例2-A: 前記具体例(I-A-5)の化合物の合成
合成実施例1-Aで用いた4-クロロフェニルヒドラジンを3,5-ジクロロフェニルヒドラジンに代えた以外は、合成実施例1-Aと同様の操作を行い、前記構造式(I-A-5)で表される化合物を得た。全収率18.9%、MS m/z 860(M^+)であった。この構造式(I-A-5)の化合物のIRスペクトルを図5に、 ^1H -NMRスペクトルを図6に、夫々示す。
- [0069] なお、上記合成実施例で用いた4-ブromo-2,6-ジ-tert-ブチル-1-(トリメチルシロキシ)ベンゼン(前記構造式(a-A-1))は、例えば、前記特許文献15等に記載の公知の方法によって合成することができる。

[0070] 感光体実施例1-A

電気特性評価用としては板状感光体、印字評価用としてはドラム状感光体を、夫々作製した。

アルミニウム板(3cm×10cm、厚さ1mm)およびアルミニウム素管(外径30mmφ、長さ247.5mm、厚さ0.75mm)の外表面上に、夫々以下のように作製した下引き層溶液を浸漬塗布法により塗布し、夫々、100℃で60分乾燥して溶剤を除去し、膜厚0.3μmの下引き層を形成した。

[0071] (下引き層溶液の作製)

A-a1) 可溶性ナイロン(アミランCM8000:東レ(株)製) 3重量部(30g)

上記下引き層材料A-a1)をメタノール/塩化メチレン(5vol./5vol.)の混合溶剤97重量部(970g)と共に攪拌し、溶解させて、下引き層溶液を作製した。

[0072] 次に、この下引き層上に、以下のように作製した単層型感光層分散液を、板状のものについては、浸漬塗布法により塗布し、ドラム状のものについては、リングコーティング法により塗布し、夫々、100℃で60分乾燥して溶剤を除去し、膜厚25μmの単層型感光層を形成し、電子写真用感光体を作製した。

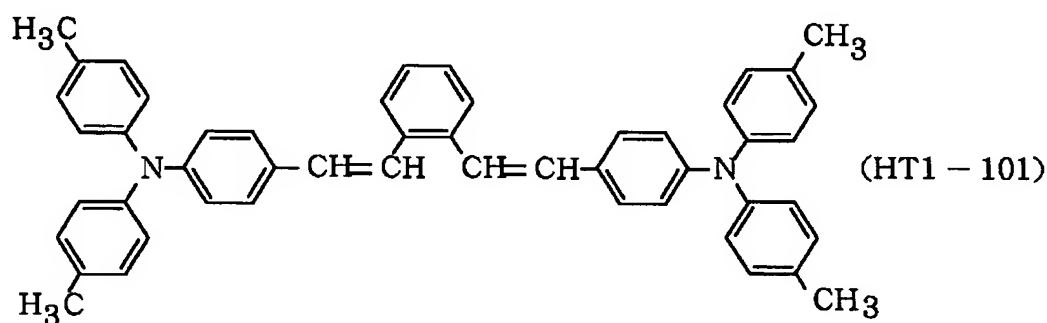
[0073] (単層型感光層分散液の作製)

A-b1) 電荷発生物質: X型無金属フタロシアニン

(特開2001-228637号公報中の図2参照)

0.3重量部(0.15g)

A-b2) 正孔輸送物質: 下記構造式(HT1-101)



で示されるトリフェニルアミン化合物

(特開2000-314969号公報中の(HT1-101))

7重量部(3.5g)

A-b3) 電子輸送物質: 前記構造式(I-A-3)で示される化合物

3重量部(1.5g)

A-b4) 酸化防止剤: 3, 5-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエン(BHT)

(東京化成工業(株)製)

1重量部(0.5g)

A-b5) シリコンオイル: KF-50(信越化学工業(株)製)

0.01重量部(0.005g)

A-b6) バインダー樹脂: ビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂

(パンライトTS2020: 帝人化成(株)製)

(特開2000-314969号公報中の(BD1-1))

10重量部(5g)

[0074] 上記感光層材料A-b1)~A-b6)を、塩化メチレン溶剤100重量部(50g)およびステンレスビーズ(3mmφ)50gと共に、100mlのポリ瓶に入れ、ペイントコンディショナーModel5400(米国: レッドデビル社製)にて、60分間分散処理を行い、その後、ステンレスビーズを分離し、単層型感光層分散液を作製した。

[0075] 感光体実施例2-A

感光体実施例1-Aで使用した感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記構造式(I-A-3)で示される化合物3重量部を、前記構造式(I-A-5)で示される化合物3重量部に代えた以外は感光体実施例1-Aと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0076] 感光体実施例3-A

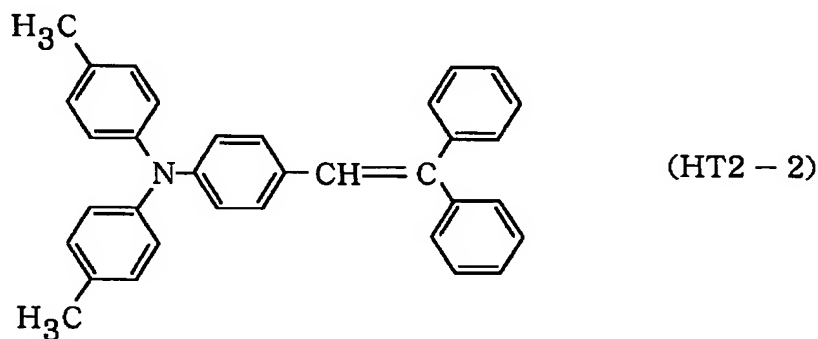
感光体実施例1-Aで使用した感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記構造式(I-A-3)で示される化合物3重量部を、前記構造式(I-A-26)で示される化合物3重量部に代えた以外は感光体実施例1-Aと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0077] 感光体実施例4-A

感光体実施例1-Aで使用した感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記構造式(I-A-3)で示される化合物3重量部を、前記構造式(I-A-30)で示される化合物3重量部に代えた以外は感光体実施例1-Aと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0078] 感光体実施例5-A

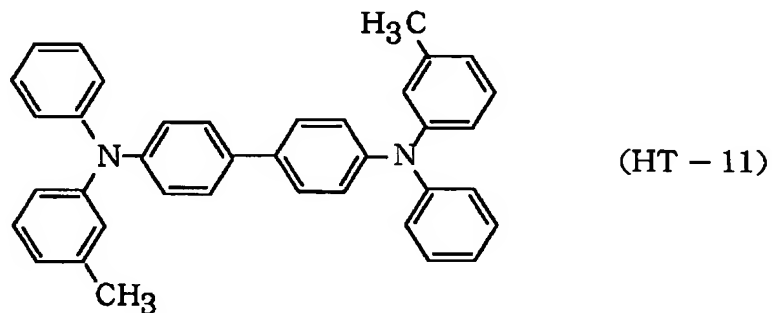
感光体実施例1-Aで使用した感光層分散液の組成のうち、正孔輸送物質としての前記構造式(HT1-101)で示されるトリフェニルアミン化合物7重量部を下記構造式(HT2-2)、



で示されるスチリル化合物(特開2000-314969号公報中の(HT2-2))7重量部に代えた以外は感光体実施例1-Aと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0079] 感光体実施例6-A

感光体実施例1-Aで使用した感光層分散液の組成のうち、正孔輸送物質としての前記構造式(HT1-101)で示されるトリフェニルアミン化合物7重量部を下記構造式(HT-11)、



で示されるベンジジン誘導体(特開2000-314969号公報中の(HT-11))7重量部に代えた以外は感光体実施例1-Aと同様にして、単層型感光体を作製した。

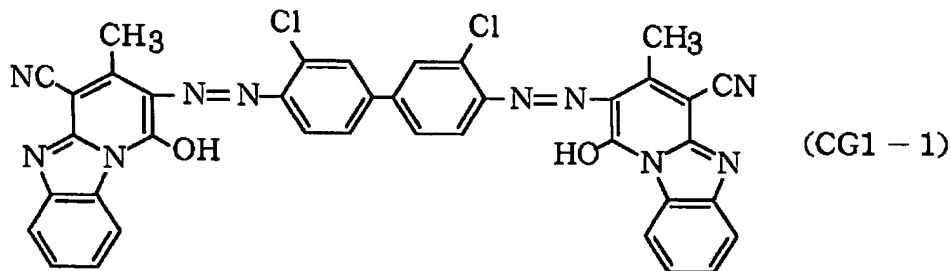
[0080] 感光体実施例7-A

感光体実施例1-Aで使用した感光層分散液の組成のうち、電荷発生物質としてのX型無金属フタロシアニン0.3重量部を、Y型チタニルフタロシアニン(特開2001-2

28637号公報中の図4参照)0.2重量部に代えた以外は感光体実施例1-Aと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0081] 感光体実施例8-A

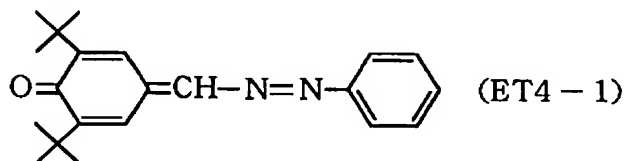
感光体実施例1-Aで使用した感光層分散液の組成のうち、電荷発生物質としてのX型無金属フタロシアニン0.3重量部を、下記式(CG1-1)、



で示されるビスアゾ顔料に代えた以外は感光体実施例1-Aと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0082] 感光体比較例1-A

感光体実施例1-Aで使用した感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記構造式(I-A-3)で示される化合物3重量部を、下記構造式(ET4-1)、



(特開2000-314969号公報中の(ET4-1))で示される化合物3重量部に代えた以外は感光体実施例1-Aと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0083] 感光体実施例1-A-8-Aおよび感光体比較例1-Aの感光体の評価

電気特性評価用として板状感光体を用いて、(株)川口電機製作所製 静電複写紙試験装置EPA-8100にて評価を行った。

まず、温度23℃、湿度45%の環境下で、暗所にて表面電位が約+700Vになるよ

うに帯電させ、5秒後の表面電位の保持率 V_{k5} を、次式より求めた。

$$\text{保持率 } V_{k5} (\%) = (V_5 / V_0) \times 100$$

V_0 : 帯電直後の表面電位

V_5 : 5秒後の表面電位

- [0084] 次に、表面電位を+600Vにして、ハロゲンランプの光をフィルターにて780nm(但し、感光体実施例8-Aについては550nm)に分光した $1.0 \mu W / cm^2$ の単色光を5秒間露光して、表面電位が半分(+300V)になるまでに要する露光量を感度 $E_{1/2}$ ($\mu J / cm^2$)として求め、露光後5秒後の表面電位を残留電位 V_r (V)として求めた。

この評価結果を下記の表1中に示す。

[0085] [表1]

	保持率 V_{k5} (%)	感度 $E_{1/2}$ ($\mu J / cm^2$)	残留電位 V_r (V)
感光体実施例1-A	85.6	0.29	24
感光体実施例2-A	82.2	0.37	31
感光体実施例3-A	83.5	0.35	33
感光体実施例4-A	84.4	0.40	39
感光体実施例5-A	81.5	0.32	36
感光体実施例6-A	80.9	0.33	38
感光体実施例7-A	83.9	0.31	28
感光体実施例8-A*)	82.7	0.49	54
感光体比較例1-A	80.3	0.53	84

*) 実施例8-Aのみは露光光550nmを用いた。

- [0086] また、実際の印字による耐久性の評価として、ドラム状感光体(30mm ϕ)を用いた。各ドラム状感光体をブラザー工業(株)製 レーザープリンターHL-1240に装着し

、温度22℃、湿度44%の環境下で、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷した。続いて、印字率約5%の画像を5千枚印刷し、その後再び、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷して、5千枚印字後の画像評価を行った。

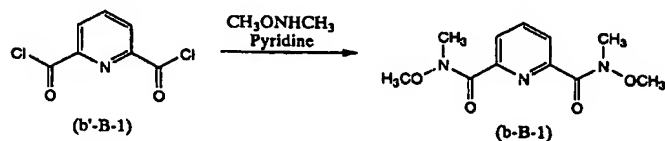
[0087] 結果として、感光体実施例1-A〜7-Aの感光体は、初期画像および5千枚後の画像の双方において、良好な画像が得られた。

[0088] なお、感光体実施例8-Aについては、使用したレーザープリンターのレーザー波長域(780nm付近)に十分な感度を有しておらず、このレーザープリンターには不向きであることがわかった。

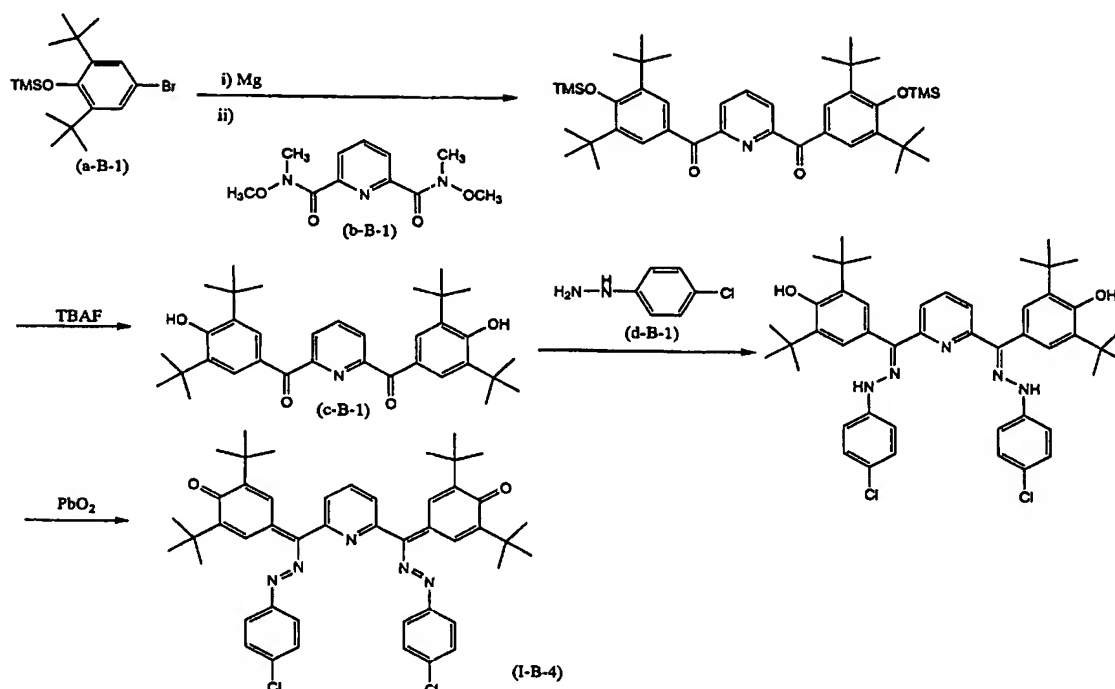
[0089] 合成実施例1-B: 前記具体例(I-B-4)の化合物の合成

下記反応式(1-B-1)および(2-B-1)に従い、前記具体例(I-B-4)の化合物を合成した。

[0090] 反応式(1-B-1)



[0091] 反応式(2-B-1)



[0092] 三つ口フラスコに、2, 6-ピリジンジカルボニルジクロライド(上記構造式(b'-B-1)) 100mmol(20. 4g)、N, O-ジメチルヒドロキシアミン塩酸塩230mmol(22. 4g)のジクロロメタン溶液に、室温、窒素雰囲気下で、ピリジン480mmol(38. 0g)を加えて2時間攪拌した。その後、塩酸水へ注ぎ、ジクロロメタンで抽出し濃縮することで、粗生成物として、収量22. 8g(89. 9%)にて上記構造式(b-B-1)で示される化合物を得た。

[0093] 次に、上記構造式(b-B-1)で示される化合物30mmol(7. 6g)のTHF溶液に、マグネシウム99mmol(2. 4g)と、4-ブromo-2, 6-ジ-tert-ブチル-1-(トリメチルシロキシ)ベンゼン(上記構造式(a-B-1))90mmol(32. 2g)のTHF溶液より調製したGrignard試薬を滴下し、室温で3時間攪拌した。少量の1N塩酸水溶液を加えて反応を終了した。さらに、1. 0Mフッ化テトラブチルアンモニウムTHF溶液(TBAF)90mmol(90ml)を加えて攪拌後、塩酸水へ注ぎ、ジクロロメタンで抽出し濃縮することで、粗生成物として、収量12. 8g(78. 5%)にて上記構造式(c-B-1)で示される化合物を得た。

[0094] さらに、前記構造式(c-B-1)で示される化合物10mmol(5. 4g)と、4-クロロフェニルヒドラジン(前記構造式(d-B-1))30mmol(5. 4g)とをピリジンに溶解し、加熱

還流した。反応液を塩散水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出し濃縮した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製することにより、粗生成物を得た。

- [0095] 上記粗生成物のクロロホルムに、室温で、二酸化鉛(PbO_2) 30mmol (7.2g)を加え攪拌した。残渣をろ別後、反応液を濃縮して得られた固形分をヘキサンで再結晶することにより、前記構造式(I-B-4)で示される化合物を得た。収量3.3g(収率41.8%)、MS m/z 787(M+)であった。なお、全収率は29.5%であった。この具体例(I-B-4)の化合物のIRスペクトルを図7に、 ^1H -NMRスペクトルを図8に、夫々示す。

- [0096] なお、上記で用いた4-ブロモ-2,6-ジ-tert-ブチル-1-(トリメチルシロキシ)ベンゼン(前記式(a-B-1))は、例えば、特開2001-222122号公報等に記載の公知の方法によって合成することができる。

[0097] 合成実施例2-B: 前記具体例(I-B-7)の化合物の合成

上記合成実施例1-Bの4-クロロフェニルヒドラジンをも、2,4-ジクロロフェニルヒドラジンに代えた以外は、同様の操作を行い、前記具体例(I-B-7)の化合物を得た。全収率25.9%、MS m/z 855(M+)であった。この具体例(I-B-7)の化合物のIRスペクトルを図9に、 ^1H -NMRスペクトルを図10に、夫々示す。

[0098] 合成実施例3-B: 前記具体例(I-B-12)の化合物の合成

上記合成実施例1-Bの4-クロロフェニルヒドラジンを2,4,6-トリクロロフェニルヒドラジンに代えた以外は、同様の操作を行い、前記具体例(I-B-12)の化合物を得た。全収率46.1%、MS m/z 923(M+)であった。この具体例(I-B-12)の化合物のIRスペクトルを図11に、 ^1H -NMRスペクトルを図12に、夫々示す。

[0099] 感光体実施例1-B

電気特性評価用としては板状感光体、印字評価用としてはドラム状感光体を、夫々作製した。

アルミニウム板(3cm×10cm、厚さ1mm)およびアルミニウム素管(外径30mmφ、長さ247.5mm、厚さ0.75mm)の外表面上に、夫々以下のように作製した下引き層溶液を浸漬塗布法により塗布し、夫々、100℃で60分乾燥して溶剤を除去し、膜厚0.3μmの下引き層を形成した。

[0100] (下引き層溶液の作製)

B-a1) 可溶性ナイロン(アミランCM8000:東レ(株)製) 3重量部(30g)

上記下引き層材料B-a1)をメタノール/塩化メチレン(5vol. /5vol.)の混合溶剤97重量部(970g)と共に攪拌し、溶解させて、下引き層溶液を作製した。

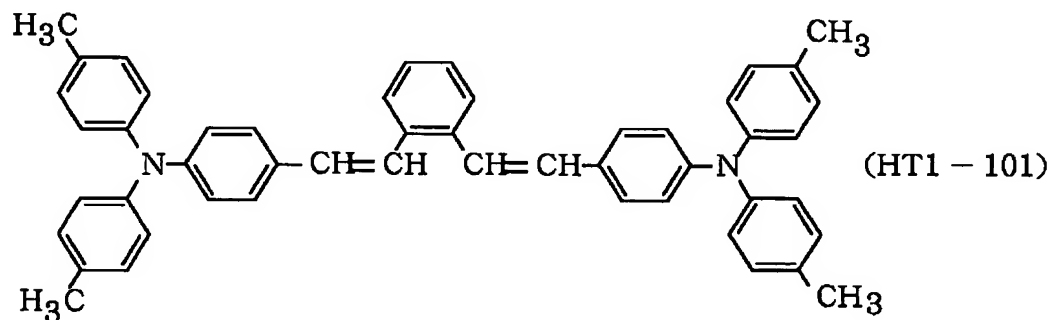
[0101] 次に、この下引き層上に、以下のように作製した単層型感光層分散液を、板状のものについては、浸漬塗布法により塗布し、ドラム状のものについては、リングコーティング法により塗布し、夫々、100℃で60分乾燥して溶剤を除去し、膜厚25 μ mの単層型感光層を形成し、電子写真用感光体を作製した。

[0102] (単層型感光層分散液の作製)

B-b1) 電荷発生物質:X型無金属フタロシアニン

(特開2001-228637号公報中の図2参照) 0.3重量部(0.15g)

B-b2) 正孔輸送物質:下記構造式(HT1-101)



で示されるトリフェニルアミン化合物

(特開2000-314969号公報中の(HT1-101)) 7重量部(3.5g)

B-b3) 電子輸送物質:前記構造式(I-B-4)で示される化合物

2重量部(1g)

B-b4) 酸化防止剤:3, 5-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエン(BHT)

(東京化成工業(株)製)

1重量部(0.5g)

B-b5) シリコンオイル:KF-50(信越化学工業(株)製)

0.01重量部(0.005g)

B-b6) バインダー樹脂:ビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂

(パンライトTS2020:帝人化成(株)製)

(特開2000-314969号公報中の(BD1-1) 11重量部(5.5g)

[0103] 上記感光層材料B-b1)～B-b6)を、塩化メチレン溶剤100重量部(50g)およびステンレスビーズ(3mmφ)50gと共に、100mlのポリ瓶に入れ、ペイントコンディショナーModel5400(米国:レッドデビル社製)にて、60分間分散処理を行い、その後、ステンレスビーズを分離し、単層型感光層分散液を作製した。

[0104] 感光体実施例2-B

感光体実施例1-Bで使用した感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記構造式(I-B-4)で示される化合物2重量部を、前記構造式(I-B-7)で示される化合物2重量部に代えた以外は感光体実施例1-Bと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0105] 感光体実施例3-B

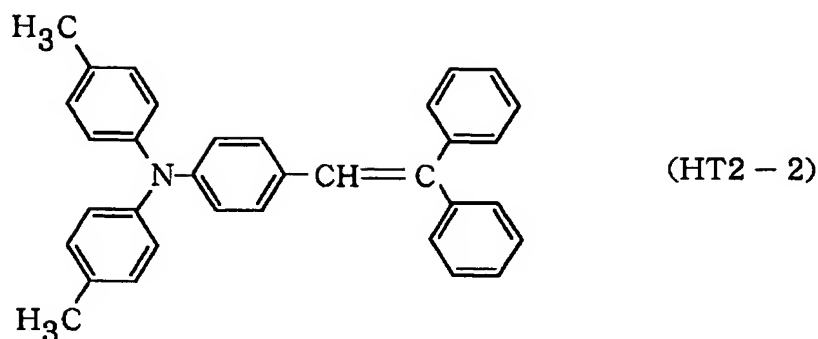
感光体実施例1-Bで使用した感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記構造式(I-B-4)で示される化合物2重量部を、前記構造式(I-B-12)で示される化合物2重量部に代えた以外は感光体実施例1-Bと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0106] 感光体実施例4-B

感光体実施例1-Bで使用した感光層分散液の組成のうち、電荷発生物質としてのX型無金属フタロシアニン0.3重量部を、Y型チタニルフタロシアニン(特開2001-228637号公報中の図4参照)0.2重量部に代えた以外は感光体実施例1-Bと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0107] 感光体実施例5-B

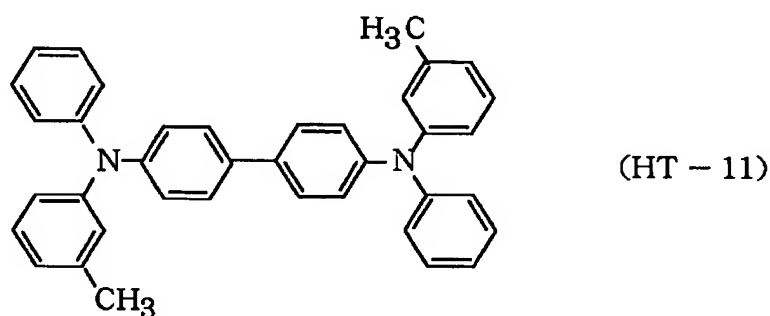
感光体実施例1-Bで使用した感光層分散液の組成のうち、正孔輸送物質としての前記構造式(HT1-101)で示されるトリフェニルアミン化合物7重量部を、下記構造式(HT2-2)、



で示されるスチリル化合物(特開2000-314969号公報中の(HT2-2))7重量部に代えた以外は感光体実施例1-Bと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0108] 感光体実施例6-B

感光体実施例1-Bで使用した感光層分散液の組成のうち、正孔輸送物質としての前記構造式(HT1-101)で示されるトリフェニルアミン化合物7重量部を、下記構造式(HT-11)、



で示されるベンジジン誘導体(特開2000-314969号公報中の(HT-11))7重量部に代えた以外は感光体実施例1-Bと同様にして、単層型感光体を作製した。

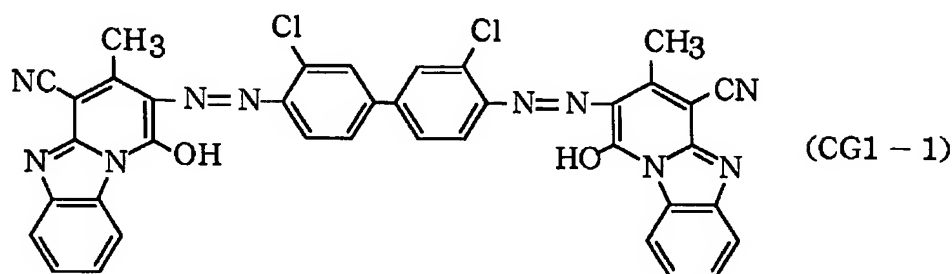
[0109] 感光体実施例7-B

感光体実施例1-Bで使用した感光層分散液の組成のうち、電荷発生物質としてのX型無金属フタロシアニン0.3重量部を、アモルファスチタニルフタロシアニン(特開2001-228637号公報中の図5参照)0.2重量部に代えた以外は感光体実施例1-Bと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0110] 感光体実施例8-B

感光体実施例1-Bで使用した感光層分散液の組成のうち、電荷発生物質としての

X型無金属フタロシアニン0.3重量部を、下記式(CG1-1)、



で示されるビスアゾ顔料に代えた以外は感光体実施例1-Bと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0111] 感光体実施例1-B～8-Bの評価

電気特性評価用として板状感光体を用いて、(株)川口電機製作所製 静電複写紙試験装置EPA-8100にて評価を行った。

まず、温度23℃、湿度45%の環境下で、暗所にて表面電位が約+700Vになるように帯電させ、5秒後の表面電位の保持率 V_{k5} を、次式より求めた。

$$\text{保持率 } V_{k5} (\%) = (V_5 / V_0) \times 100$$

V_0 : 帯電直後の表面電位

V_5 : 5秒後の表面電位

[0112] 次に、表面電位を+600Vにして、ハロゲンランプの光をフィルターにて780nm(但し、感光体実施例8-Bについては550nm)に分光した $1.0 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の単色光を5秒間露光して、表面電位が半分(+300V)になるまでに要する露光量を感度 $E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)として求め、露光後5秒後の表面電位を残留電位 V_r (V)として求めた。

この評価結果を下記の表2中に示す。

[0113] [表2]

	保持率 V_{k5} (%)	感度 $E_{1/2}$ ($\mu J / cm^2$)	残留電位 V_r (V)
感光体実施例1-B	89.3	0.53	60
感光体実施例2-B	87.2	0.56	58
感光体実施例3-B	86.1	0.53	70
感光体実施例4-B	85.8	0.46	54
感光体実施例5-B	88.7	0.49	58
感光体実施例6-B	82.4	0.50	61
感光体実施例7-B	84.3	0.52	54
感光体実施例8-B*)	79.7	0.61	69

*) 実施例8-Bのみは露光光550nmを用いた。

[0114] また、実際の印字による耐久性の評価として、ドラム状感光体(30mm ϕ)を用いた。各ドラム状感光体をブラザー工業(株)製 レーザープリンターHL-1240に装着し、温度24°C、湿度53%の環境下で、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷した。続いて、印字率約5%の画像を5千枚印刷し、その後再び、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷して、5千枚印字後の画像評価を行った。

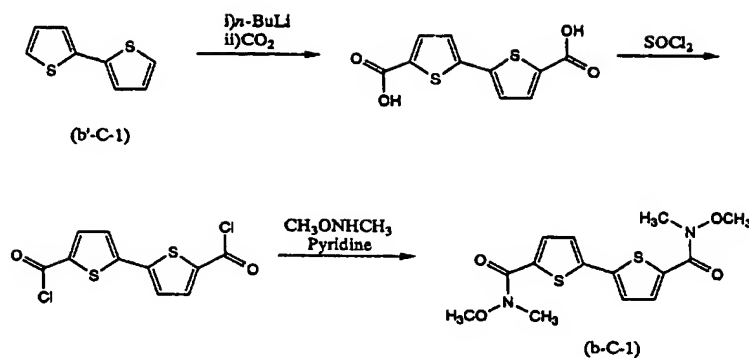
[0115] 結果として、感光体実施例1-B〜7-Bの感光体は、初期画像および5千枚後の画像の双方において、良好な画像が得られた。

[0116] なお、感光体実施例8-Bについては、使用したレーザープリンターのレーザー波長域(780nm付近)に十分な感度を有しておらず、このレーザープリンターには不向きであることが判った。

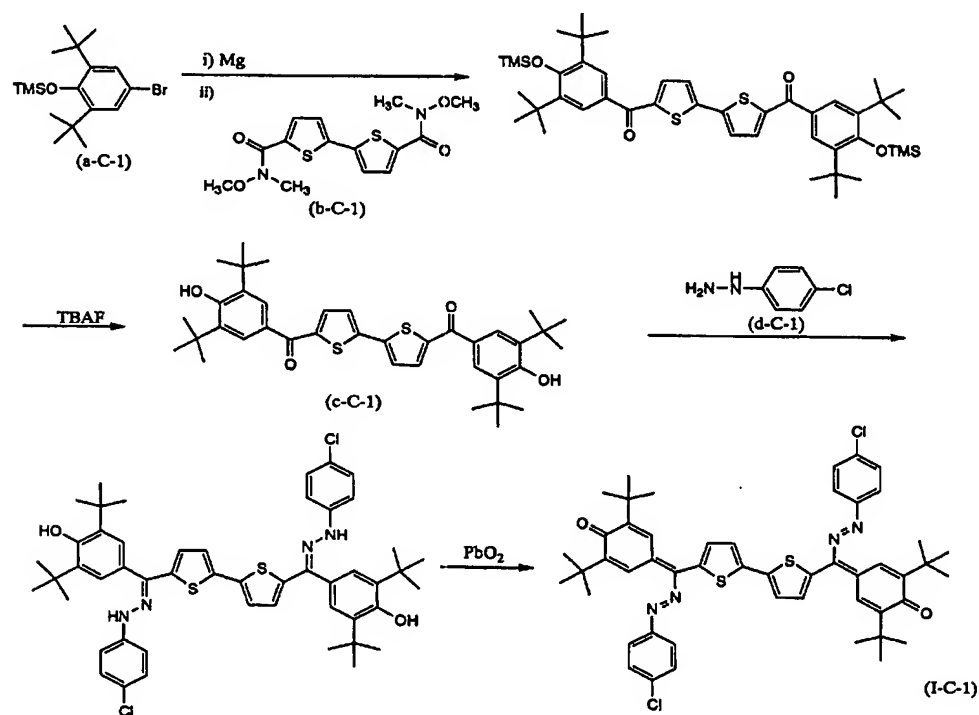
[0117] 合成実施例1-C:前記具体例(I-C-1)の化合物の合成

下記反応式(1-C-1)および(2-C-1)に従い、前記具体例(I-C-1)で示される化合物を合成した。

[0118] 反応式(1-C-1)



[0119] 反応式(2-C-1)



[0120] ビチオフエン100mmol(16.6g)、N, N, N, N-テトラメチルエチレンジアミン220mmol(25.6g)のヘキサン溶液に、氷浴中、窒素雰囲気下で、 $n\text{-BuLi}$ 220mmol(138ml)を滴下し、その後室温で0.5時間、さらに0.5時間加熱還流した。反応液を冷却後、ドライアイスへ注ぎ一晩放置。クロロホルムと10%水酸化ナトリウム水溶液で抽出し、得られた水層を塩酸で酸性とすると、沈殿が析出する。ろ別することにより、粗生成物として収量19.3g(収率75.9%)でビチオフエンジカルボン酸を得た。

[0121] 得られたビチオフエンジカルボン酸50mmol(12.7g)に塩化チオニル150mmol(

17. 8g)を加え、N, N-ジメチルホルムアミド3滴滴下し、加熱還流した。2時間後、過剰の塩化チオニルを留去すると、粗生成物を得た。得られた粗生成物とN, O-ジメチルヒドロキシアミン塩酸塩110mmol(10. 7g)のジクロロメタン溶液に、室温、窒素雰囲気下で、ピリジン330mmol(26. 1g)を加えて2時間攪拌した。その後、塩酸水へ注ぎ、ジクロロメタンで抽出し濃縮すると、粗生成物として、収量8. 2g(48. 2%)で前記構造式(b-C-1)を得た。

[0122] 次に、前記構造式(b-C-1)10mmol(3. 4g)のTHF溶液に、マグネシウム36mmol(0. 9g)と、4-ブromo-2, 6-ジ-tert-ブチル-1-(トリメチルシロキシ)ベンゼン(前記構造式a-C-1)30mmol(10. 7g)のTHF溶液より調整したGrignard試薬を滴下し、室温で3時間攪拌した。少量の1N塩酸水溶液を加えて反応を終了した。さらに、1. 0Mフッ化テトラブチルアンモニウムTHF溶液(TBAF)30mmol(30ml)を加えて攪拌後、塩酸水へ注ぎ、ジクロロメタンで抽出し濃縮すると、粗生成物として収量2. 6g(41. 7%)で前記構造式(c-C-1)を得た。

[0123] さらに、前記構造式(c-C-1)4mmol(2. 5g)、4-クロロフェニルヒドラジン(前記構造式(d-C-1))40mmol(7. 2g)をピリジンに溶解し、加熱還流した。反応液を塩酸水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出し濃縮した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製することにより、粗生成物を得た。

[0124] 上記粗生成物のクロロホルム溶液に、室温で、二酸化鉛(PbO_2)6. 9mmol(1. 7g)を加え攪拌した。残渣をろ別後、反応液を濃縮して得られた固形分をクロロホルムとヘキサンの混合溶液で再結晶することにより、前記構造式(I-C-1)で表される化合物を得た。収量 2. 0g(収率57. 1%)、MS m/z 874(M+)であった。なお、全収率は8. 7%であった。この具体例(I-C-1)の化合物のIRスペクトルを図13に、 ^1H -NMRスペクトルを図14に、夫々示す。

[0125] なお、上記合成実施例で用いた4-ブromo-2, 6-ジ-tert-ブチル-1-(トリメチルシロキシ)ベンゼン(前記構造式(a-C-1))は、例えば、特開2001-222122号公報等に記載の公知の方法によって合成することができる。

[0126] 感光体実施例1-C

x型無金属フタロシアニン(H_2Pc)20重量部(2g)と、前記構造式(I-C-1)で示さ

れる化合物100重量部(10g)とを、ポリエステル樹脂(商品名 バイロン200:東洋紡(株)製)100重量部(10g)およびテトラヒドロフラン(THF)溶剤とともに3時間混合機により混練して塗布液を調製し、導電性基体としての外径30mm、長さ260mmのアルミニウム製ドラム上に塗布して、乾燥後の膜厚が $15\mu\text{m}$ になるように感光層を形成し、感光体を作製した。

[0127] 感光体実施例2-C

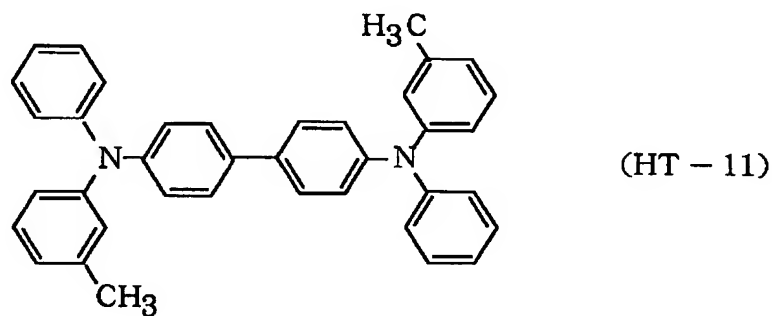
感光体実施例1-Cにおいて、前記構造式(I-C-1)で示される化合物に代えて、前記構造式(I-C-3)で示される化合物を用いた以外は感光体実施例1-Cと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0128] 感光体実施例3-C

感光体実施例1-Cにおいて、前記構造式(I-C-1)で示される化合物に代えて、前記構造式(I-C-5)で示される化合物を用いた以外は感光体実施例1-Cと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0129] 感光体実施例4-C

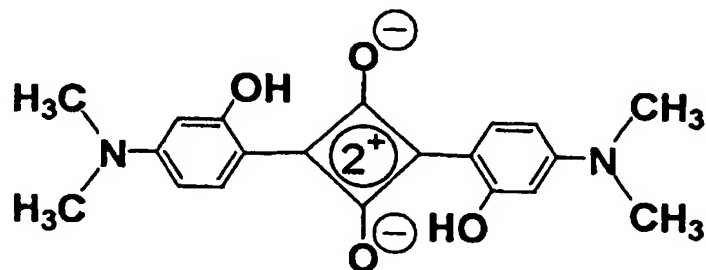
x型無金属フタロシアニン(H_2Pc)2重量部(0.2g)と、前記構造式(I-C-7)で示される化合物40重量部(4g)と、正孔輸送物質として下記構造式(HT-11)、



で示されるベンジジン誘導体60重量部(6g)と、ポリカーボネート樹脂(商品名PCZ-200:三菱ガス化学(株)製)100重量部(10g)とを、塩化メチレンとともに3時間混合機により混練して塗布液を調製し、実施例1-Cと同様のアルミニウム製ドラム上に塗布して、乾燥後の膜厚が $25\mu\text{m}$ になるように感光層を形成し、単層型感光体を作製した。

[0130] 感光体実施例5-C

感光体実施例4-Cにおいて、x型無金属フタロシアニンに代えて下記構造式、



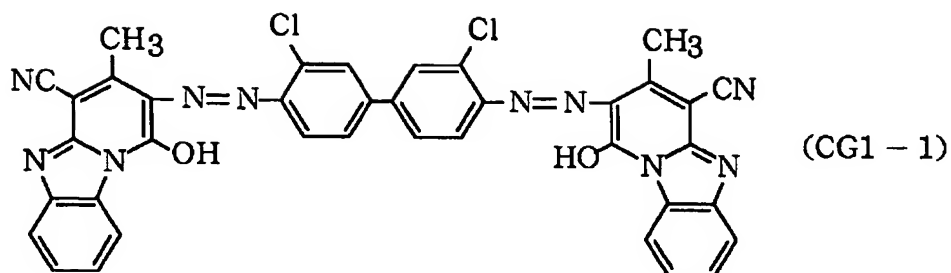
で示されるスクアリリウム化合物を用い、また、前記構造式(I-C-7)で示される化合物に代えて前記構造式(I-C-11)で示される化合物を用いた以外は感光体実施例4-Cと同様にして、単層型感光体を作製した。

[0131] 感光体実施例6-C

α 型チタニルフタロシアニン(TiOPc)70重量部(7g)と、塩化ビニル共重合体(商品名MR-110:日本ゼオン(株)製)30重量部(3g)とを、塩化メチレンとともに3時間混合機により混練して塗布液を調製し、感光体実施例1-Cと同様のアルミニウム製ドラム上に乾燥後の膜厚が1 μ mになるように塗布して、電荷発生層を形成した。次に、前記構造式(I-C-1)で示される化合物100重量部(10g)と、ポリカーボネート樹脂(商品名PCZ-200:三菱ガス化学(株)製)100重量部(10g)と、シリコーンオイル0.1重量部(0.01g)とを塩化メチレンと混合し、電荷発生層上に、乾燥後の膜厚が7 μ mとなるように塗布して、電荷輸送層を形成した。以上のようにして積層型感光体を作製した。

[0132] 感光体実施例7-C

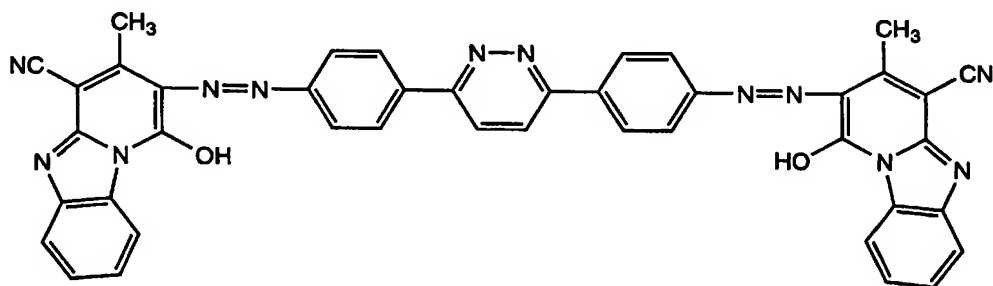
感光体実施例4-Cにおいて、x型無金属フタロシアニンに代えて下記構造式(CG 1-1)、



で示されるビスアゾ顔料を用い、また、前記構造式(I-C-7)で示される化合物に代えて前記構造式(I-C-6)で示される化合物を用いた以外は、感光体実施例4-Cと同様にして単層型感光体を作製した。

[0133] 感光体実施例8-C

感光体実施例4-Cにおいて、x型無金属フタロシアニンに代えて下記構造式、



で示されるビスアゾ顔料を用い、また、前記構造式(I-C-7)で示される化合物に代えて前記構造式(I-C-12)で示される化合物を用いた以外は、感光体実施例4-Cと同様にして単層型感光体を作製した。

[0134] 上記のようにして得られた各実施例の感光体の電子写真特性を測定した。

暗所で+4.5kVのコロナ放電を行って感光体表面を正帯電せしめたときの初期の表面電位を V_s (V)とし、続いてコロナ放電を中止した状態で5秒間暗所保持したときの表面電位 V_d (V)を測定した。さらに続いて感光体表面に照度100ルクスの白色光を照射して V_d が半分になるまでの時間(秒)を求め、感度 $E_{1/2}$ (lux·s)とした。また、照度100ルクスの白色光を10秒間照射したときの表面電位を残留電位 V_r (V)とした。さらに、感光体実施例1-C-6-Cの感光体については、長波長光での高感度が期待できるので、波長780nmの単色光を用いたときの電子写真特性も同時に測定した。即ち、 V_d までは同様に測定し、次に、白色光の代わりに1 μ Wの単色光(78

0nm)を照射して V_d が半分になるまでの時間(秒)を求め、感度 $E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)を得た。また、この光を10秒間感光体表面に照射したときの残留電位 V_r (V)を測定した。これらの測定結果を下記の表3中に示す。

[0135] [表3]

	白色光		780nm 単色光	
	感度 (lux · s)	残留電位 (V)	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	残留電位 (V)
感光体実施例 1 - C	1.2	100	0.9	80
感光体実施例 2 - C	1.0	80	0.7	70
感光体実施例 3 - C	0.7	80	0.7	50
感光体実施例 4 - C	0.9	70	0.8	50
感光体実施例 5 - C	0.8	70	0.6	40
感光体実施例 6 - C	1.8	140	1.8	130
感光体実施例 7 - C	1.2	90	—	—
感光体実施例 8 - C	1.1	90	—	—

図面の簡単な説明

- [0136] [図1]単層型電子写真用感光体を示す概念的断面図である。
- [図2]積層型電子写真用感光体を示す概念的断面図である。
- [図3]構造式(I-A-3)で示される化合物のIRスペクトルである。
- [図4]構造式(I-A-3)で示される化合物の ^1H -NMRスペクトルである。
- [図5]構造式(I-A-5)で示される化合物のIRスペクトルである。
- [図6]構造式(I-A-5)で示される化合物の ^1H -NMRスペクトルである。
- [図7]構造式(I-B-4)で示される化合物のIRスペクトルである。
- [図8]構造式(I-B-4)で示される化合物の ^1H -NMRスペクトルである。
- [図9]構造式(I-B-7)で示される化合物のIRスペクトルである。
- [図10]構造式(I-B-7)で示される化合物の ^1H -NMRスペクトルである。
- [図11]構造式(I-B-12)で示される化合物のIRスペクトルである。

[図12]構造式(I-B-12)で示される化合物の ^1H -NMRスペクトルである。

[図13]構造式(I-C-1)で示される化合物のIRスペクトルである。

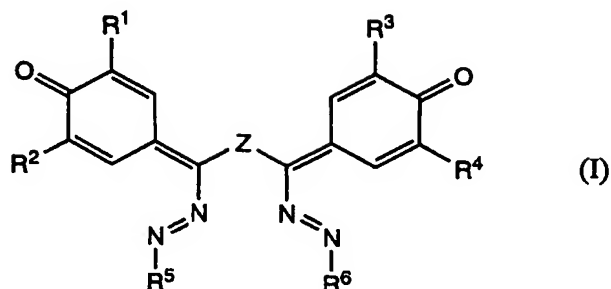
[図14]構造式(I-C-1)で示される化合物の ^1H -NMRスペクトルである。

符号の説明

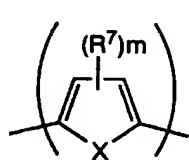
- [0137]
- 1 導電性基体
 - 2 感光層
 - 3 電荷発生層
 - 4 電荷輸送層
 - 5 感光層(積層)
 - 6 被覆層

請求の範囲

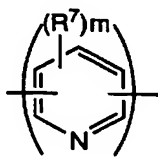
[1] 下記一般式(I)、



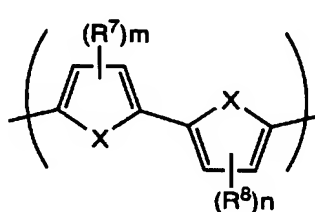
(式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、Zは下記一般式(F-A)、(F-B)または(F-C)、



(F-A)



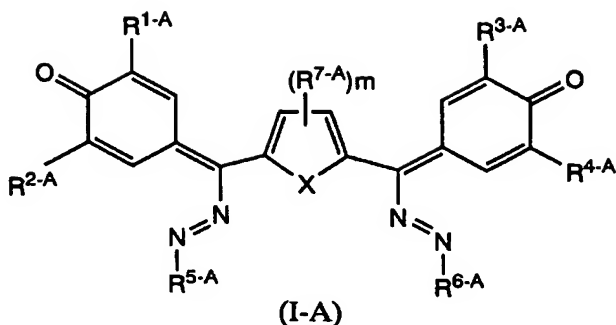
(F-B)



(F-C)

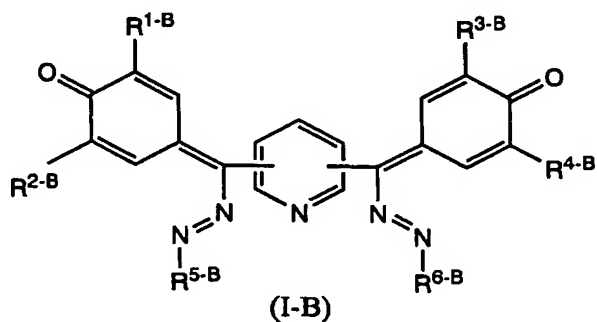
(式中、 R^7 および R^8 は、同一または異なって、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基を表し、mおよびnは0～2の整数を表し、Xは硫黄原子または酸素原子を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される構造を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される構造を有することを特徴とする新規化合物。

[2] 下記一般式(I-A)、



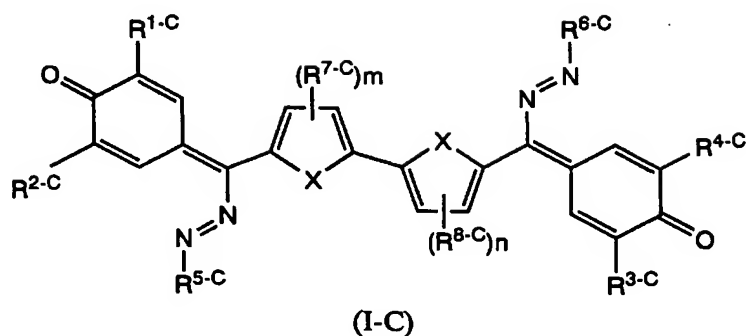
(式(I-A)中、 R^{1-A} 、 R^{2-A} 、 R^{3-A} および R^{4-A} は、同一または異なって、水素原子または置換基を有してもよい炭素数1〜12のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^{5-A} および R^{6-A} は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、 R^{7-A} は置換基を有してもよい炭素数1〜12のアルキル基を表し、Xは硫黄原子または酸素原子を表し、mは0〜2の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1〜6のアルキル基、アリール基、炭素数1〜6のハロゲン化アルキル基、または炭素数1〜6のアルコキシ基を表す)で示される構造を有する請求項1記載の新規化合物。

[3] 下記一般式(I-B)、



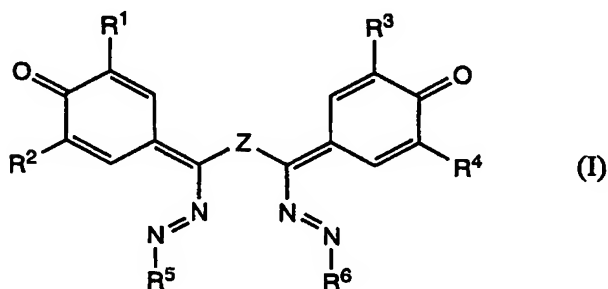
(式(I-B)中、 R^{1-B} 、 R^{2-B} 、 R^{3-B} および R^{4-B} は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1〜12のアルキル基を表し、 R^{5-B} および R^{6-B} は同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、置換基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、フッ化アルキル基またはニトロ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される構造を有する請求項1記載の新規化合物。

[4] 下記一般式(I-C)、



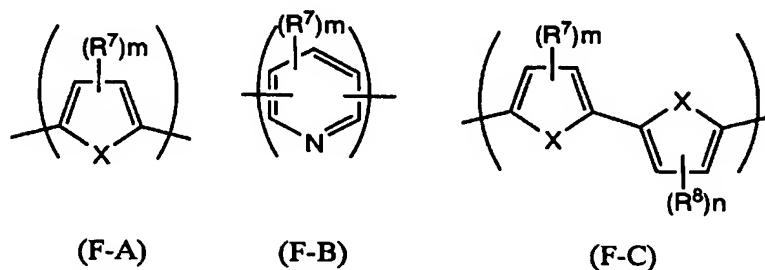
(式(I-C)中、 R^{1-C} 、 R^{2-C} 、 R^{3-C} および R^{4-C} は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1〜6のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^{5-C} および R^{6-C} は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または複素環基を表し、 R^{7-C} および R^{8-C} は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1〜10のアルキル基を表し、Xは硫黄原子あるいは酸素原子を表し、mおよびnは1〜2の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される構造を有する請求項1記載の新規化合物。

[5] 導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を設けた電子写真用感光体において、該電荷輸送物質として、電子輸送性を有する下記一般式(I)、



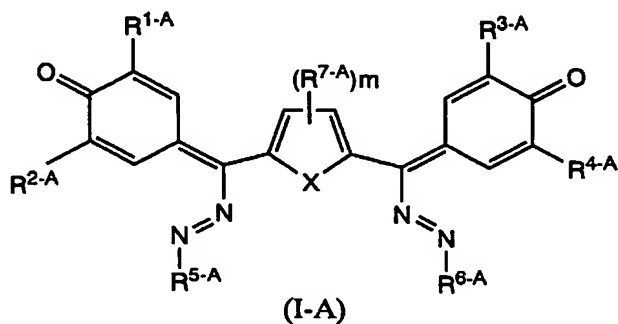
(式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1〜12のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基

を有してもよい複素環基を表し、Zは下記一般式(F-A)、(F-B)または(F-C)、



(式中、 R^7 および R^8 は、同一または異なって、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基を表し、mおよびnは0～2の整数を表し、Xは硫黄原子または酸素原子を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示され、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される構造を有する化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする電子写真用感光体。

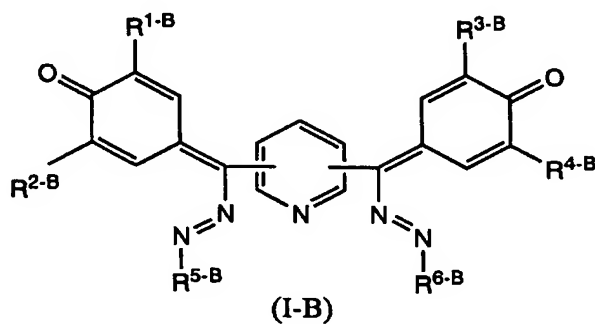
- [6] 導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を設けた電子写真用感光体において、該電荷輸送物質として、電子輸送性を有する下記一般式(I-A)、



(式(I-A)中、 R^{1-A} 、 R^{2-A} 、 R^{3-A} および R^{4-A} は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^{5-A} および R^{6-A} は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基

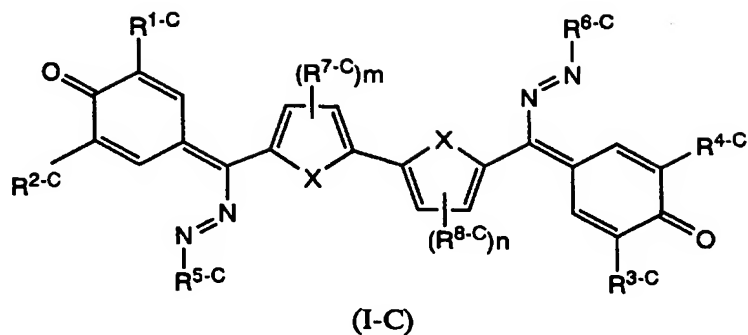
、または置換基を有してもよい複素環基を表し、 R^{7-A} は置換基を有してもよい炭素数1〜12のアルキル基を表し、Xは硫黄原子または酸素原子を表し、mは0〜2の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1〜6のアルキル基、アリール基、炭素数1〜6のハロゲン化アルキル基、または炭素数1〜6のアルコキシ基を表す)で示される化合物の少なくとも一種を含有する請求項5記載の電子写真用感光体。

- [7] 導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を設けた電子写真用感光体において、該電荷輸送物質として、電子輸送性を有する下記一般式(I-B)、



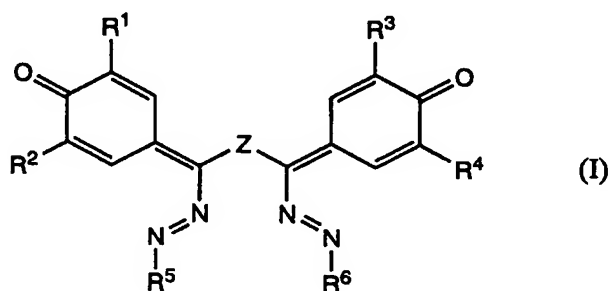
(式(I-B)中、 R^{1-B} 、 R^{2-B} 、 R^{3-B} および R^{4-B} は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1〜12のアルキル基を表し、 R^{5-B} および R^{6-B} は同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、置換基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、フッ化アルキル基またはニトロ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される化合物の少なくとも一種を含有する請求項5記載の電子写真用感光体。

- [8] 導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を設けた電子写真用感光体において、該電荷輸送物質として、電子輸送性を有する下記一般式(I-C)、



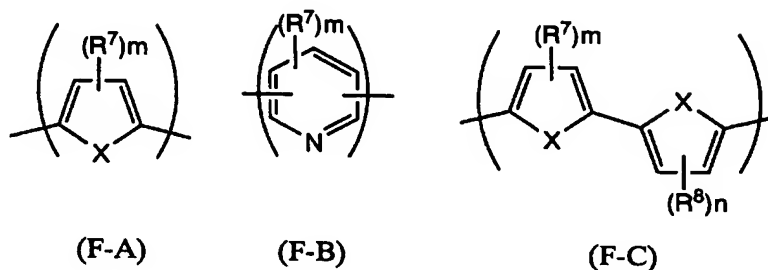
(式(I-C)中、 R^{1-C} 、 R^{2-C} 、 R^{3-C} および R^{4-C} は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^{5-C} および R^{6-C} は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または複素環基を表し、 R^{7-C} および R^{8-C} は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基を表し、Xは硫黄原子あるいは酸素原子を表し、mおよびnは1～2の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される化合物の少なくとも一種を含有する請求項5記載の電子写真用感光体。

- [9] 導電性基体上に、直接または下引き層を介して、電荷発生物質、電荷輸送物質、樹脂バインダーを含有する単層型感光層を設けた電子写真用感光体において、該電荷輸送物質として、正孔輸送物質と、電子輸送性を有する下記一般式(I)、



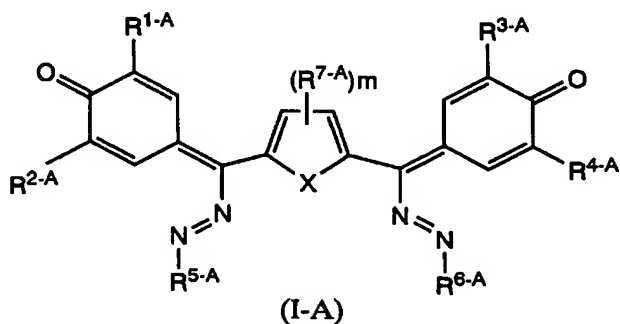
(式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基

を有してもよい複素環基を表し、Zは下記一般式(F-A)、(F-B)または(F-C)、



(式中、 R^7 および R^8 は、同一または異なって、置換基を有してもよい炭素数1〜12のアルキル基を表し、mおよびnは0〜2の整数を表し、Xは硫黄原子または酸素原子を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示され、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される構造を有する化合物の少なくとも一種とを含有することを特徴とする電子写真用感光体。

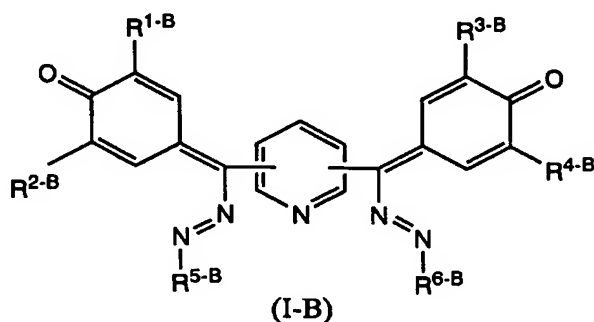
- [10] 導電性基体上に、直接または下引き層を介して、電荷発生物質、電荷輸送物質、樹脂バインダーを含有する単層型感光層を設けた電子写真用感光体において、該電荷輸送物質として、正孔輸送物質と、電子輸送性を有する下記一般式(I-A)、



(式(I-A)中、 R^{1-A} 、 R^{2-A} 、 R^{3-A} および R^{4-A} は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1〜12のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^{5-A} および R^{6-A} は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基

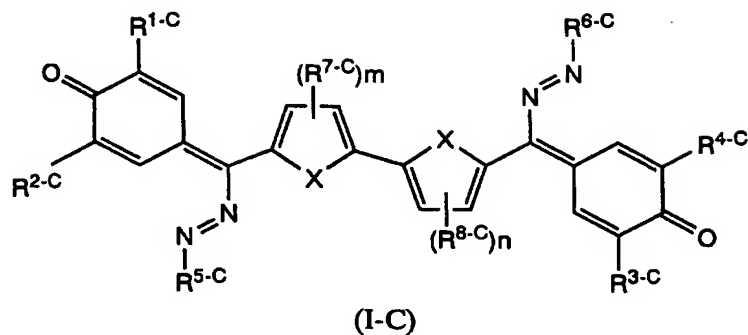
、または置換基を有してもよい複素環基を表し、 R^{7-A} は置換基を有してもよい炭素数1〜12のアルキル基を表し、Xは硫黄原子または酸素原子を表し、mは0〜2の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1〜6のアルキル基、アリール基、炭素数1〜6のハロゲン化アルキル基、または炭素数1〜6のアルコキシ基を表す)で示される化合物の少なくとも一種とを含有する請求項9記載の電子写真用感光体。

- [11] 導電性基体上に、直接または下引き層を介して、電荷発生物質、電荷輸送物質、樹脂バインダーを含有する単層型感光層を設けた電子写真用感光体において、該電荷輸送物質として、正孔輸送物質と、電子輸送性を有する下記一般式(I-B)、



(式(I-B)中、 R^{1-B} 、 R^{2-B} 、 R^{3-B} および R^{4-B} は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1〜12のアルキル基を表し、 R^{5-B} および R^{6-B} は同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表し、置換基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、フッ化アルキル基またはニトロ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される化合物の少なくとも一種とを含有する請求項9記載の電子写真用感光体。

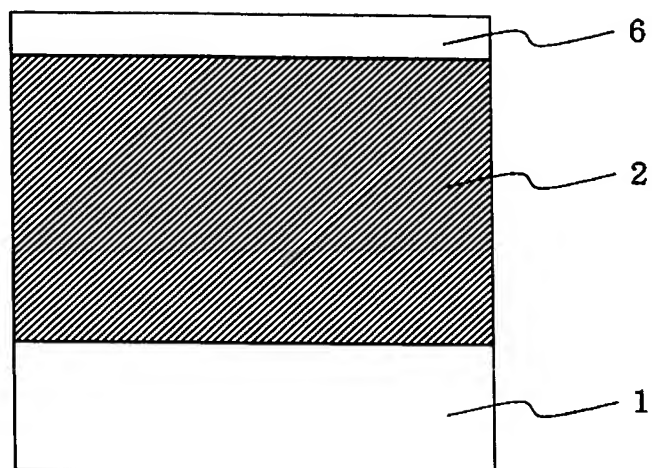
- [12] 導電性基体上に、直接または下引き層を介して、電荷発生物質、電荷輸送物質、樹脂バインダーを含有する単層型感光層を設けた電子写真用感光体において、該電荷輸送物質として、正孔輸送物質と、電子輸送性を有する下記一般式(I-C)、



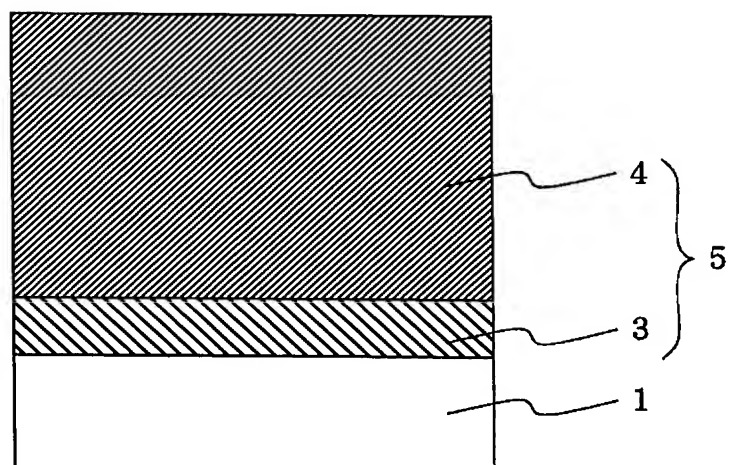
(式(I-C)中、 R^{1-C} 、 R^{2-C} 、 R^{3-C} および R^{4-C} は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、 R^{5-C} および R^{6-C} は、同一または異なって、置換基を有してもよいアリール基、または複素環基を表し、 R^{7-C} および R^{8-C} は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基を表し、Xは硫黄原子あるいは酸素原子を表し、mおよびnは1～2の整数を表し、置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン化アルキル基、またはアルコキシ基を表し、置換基同士が結合して環を形成していてもよい)で示される化合物の少なくとも一種とを含有する請求項9記載の電子写真用感光体。

- [13] 請求項5～12のうちいずれか一記載の電子写真用感光体を備え、かつ、正帯電プロセスにて帯電プロセスを行うことを特徴とする電子写真装置。

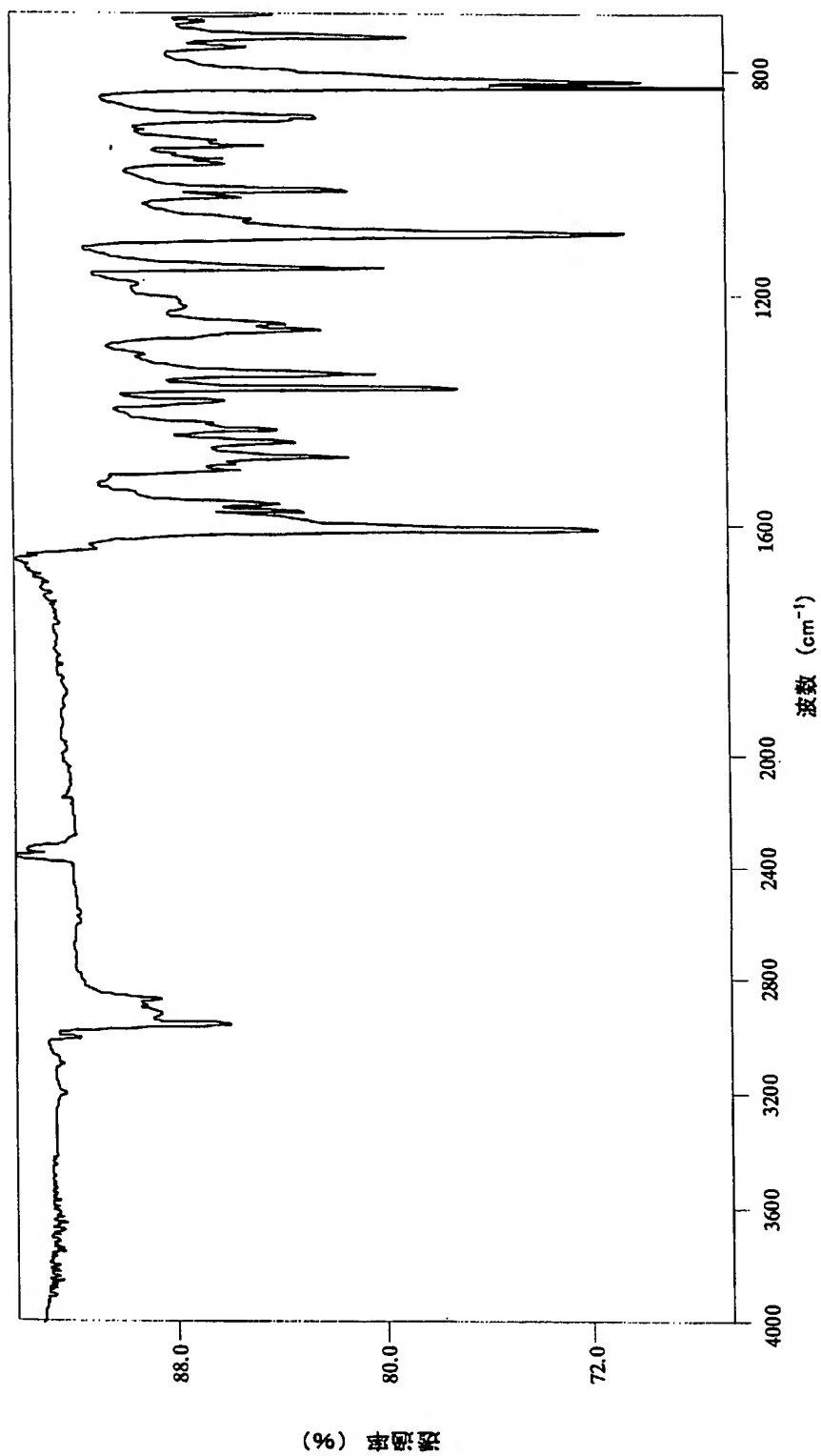
[図1]



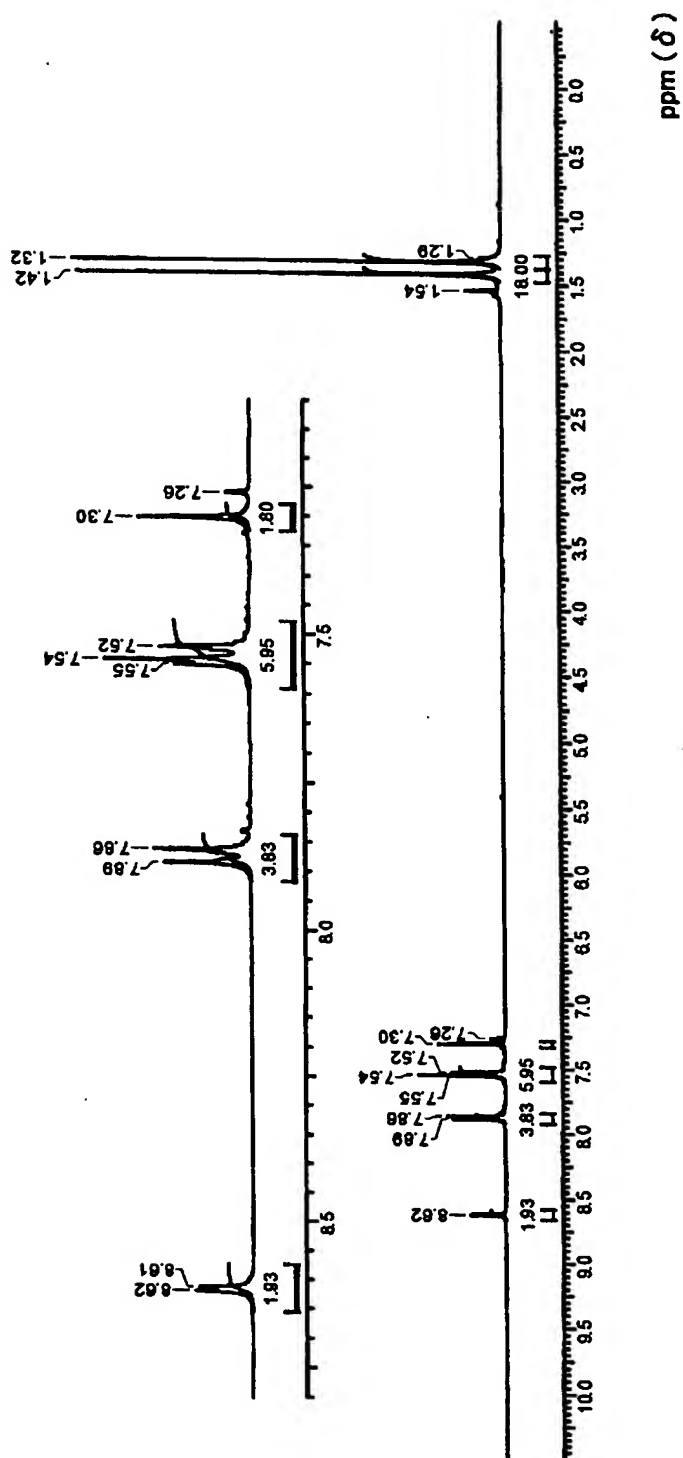
[図2]



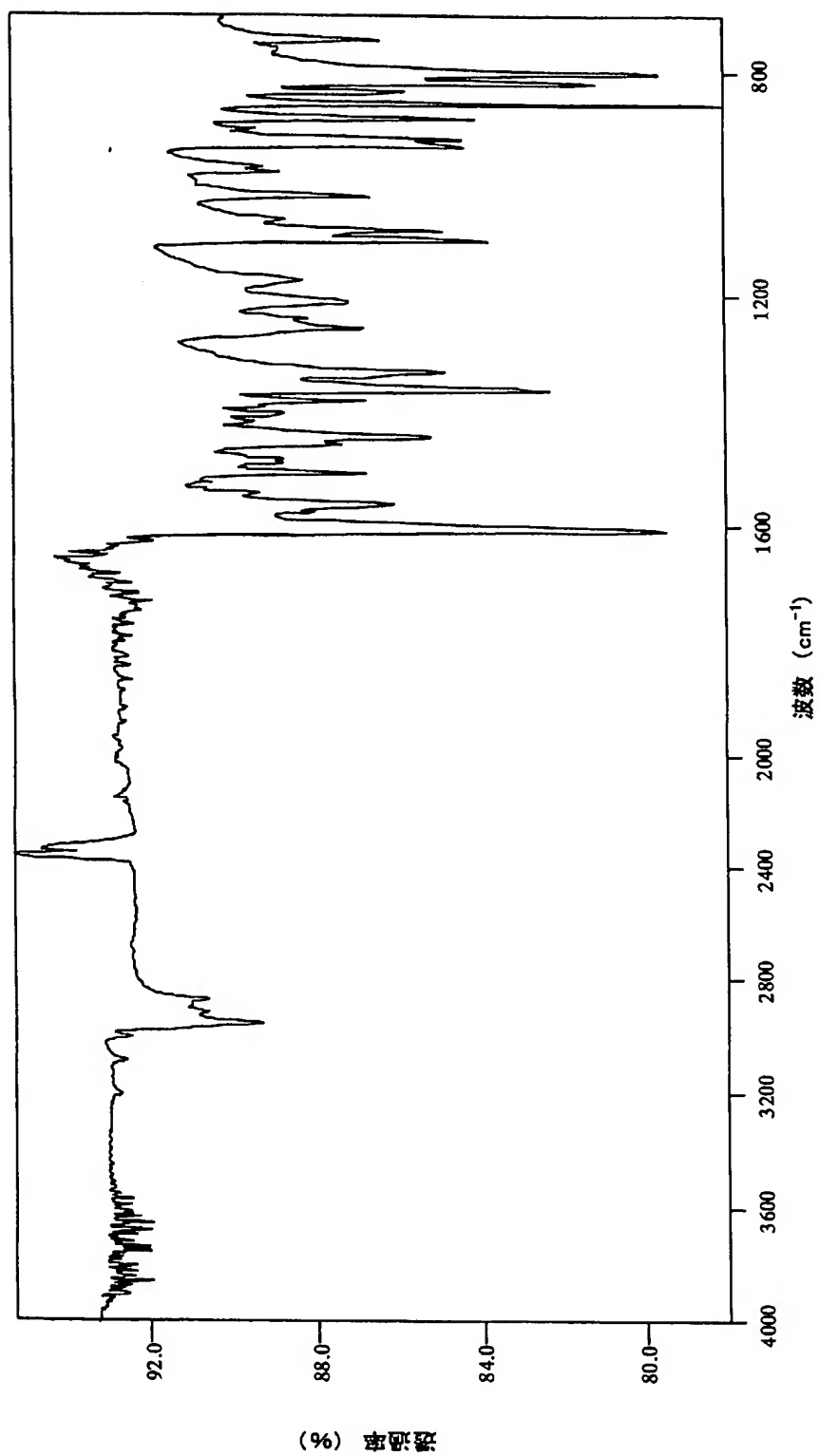
[図3]



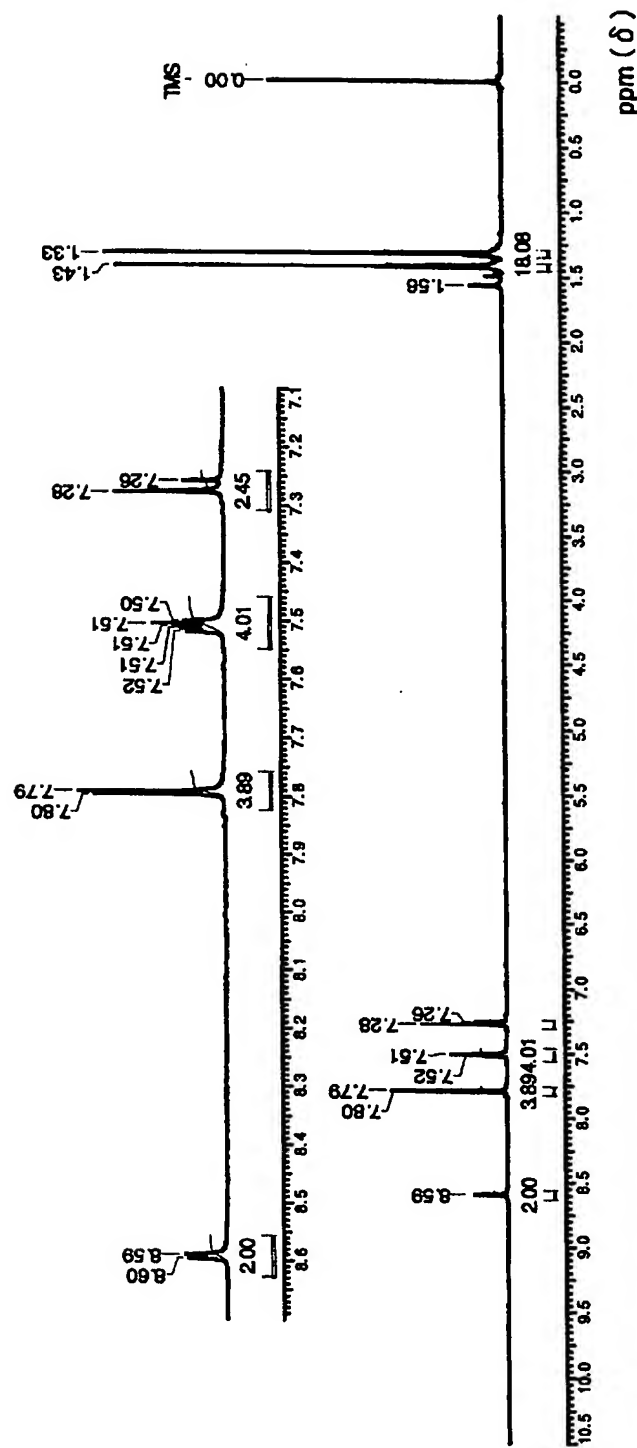
[図4]



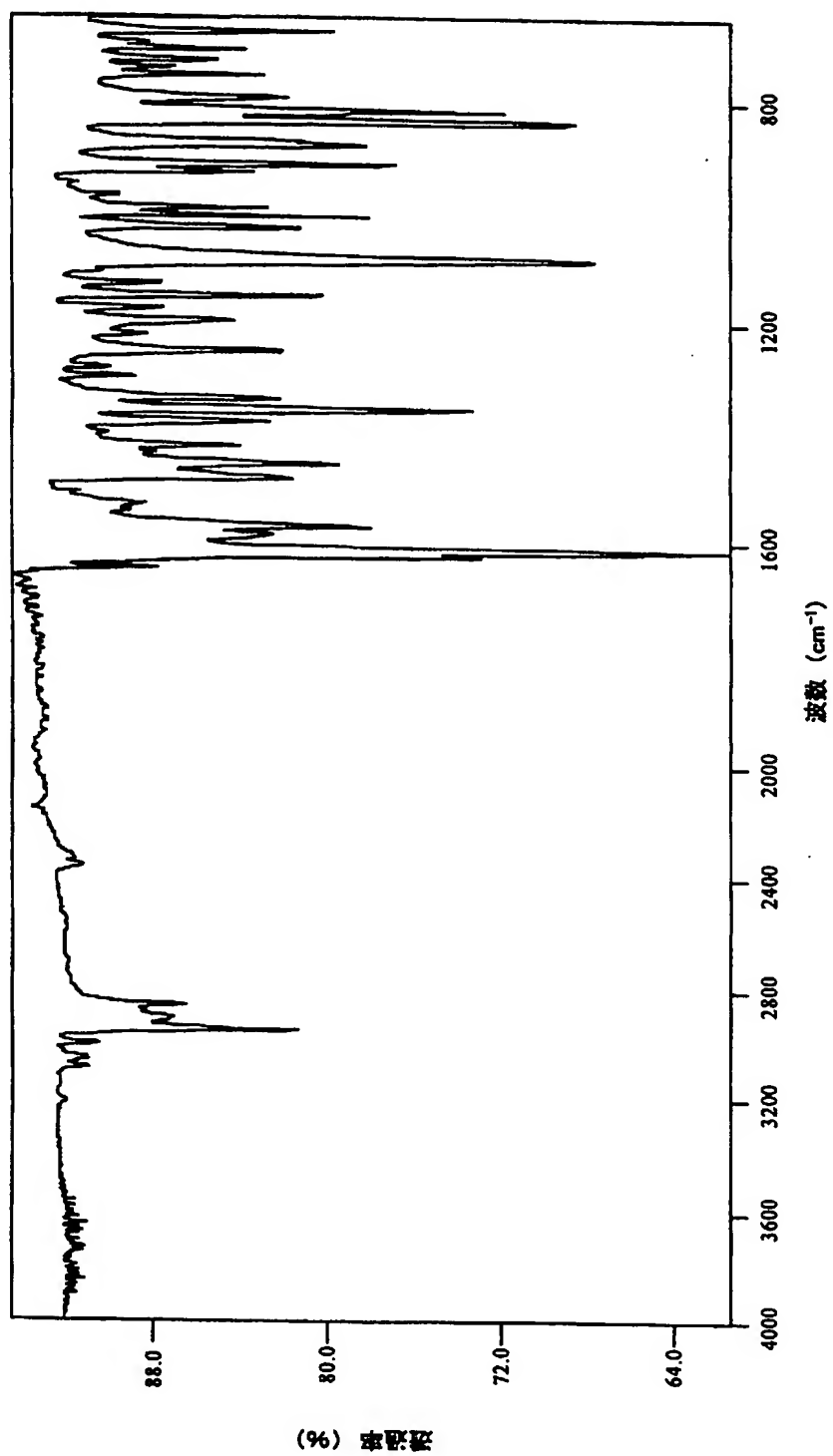
[図5]



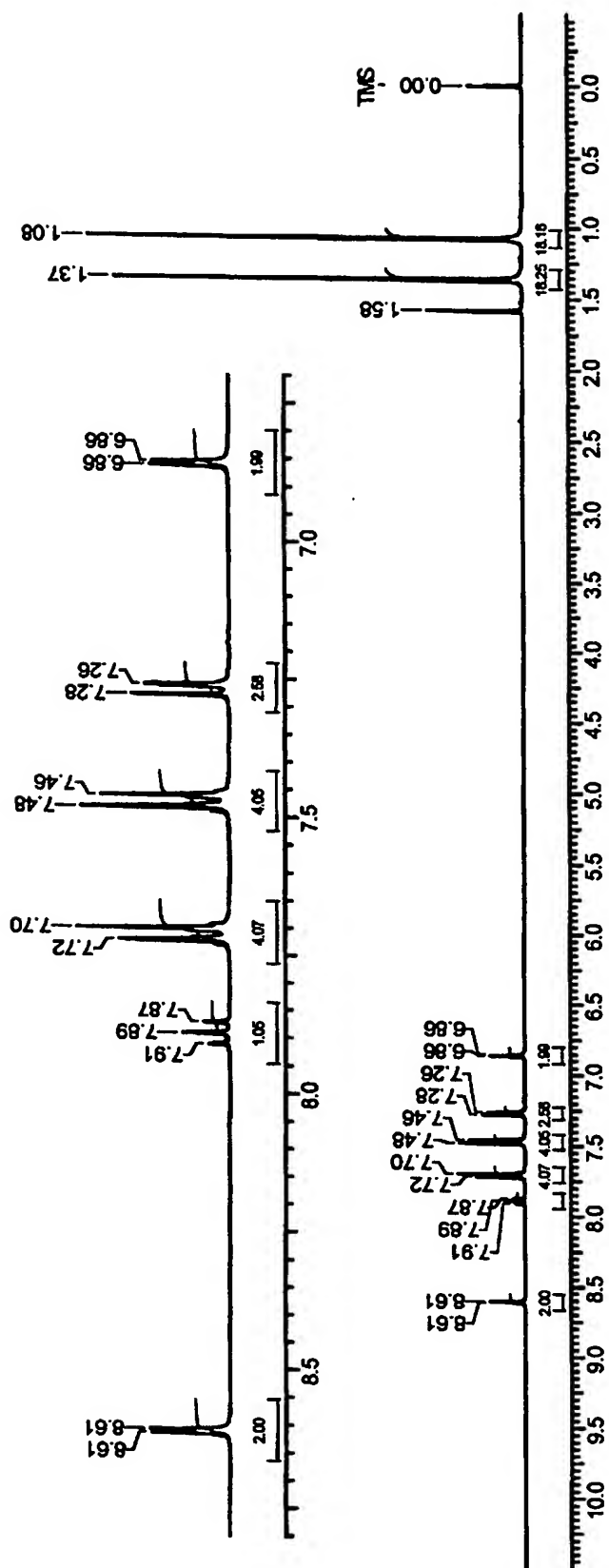
[図6]



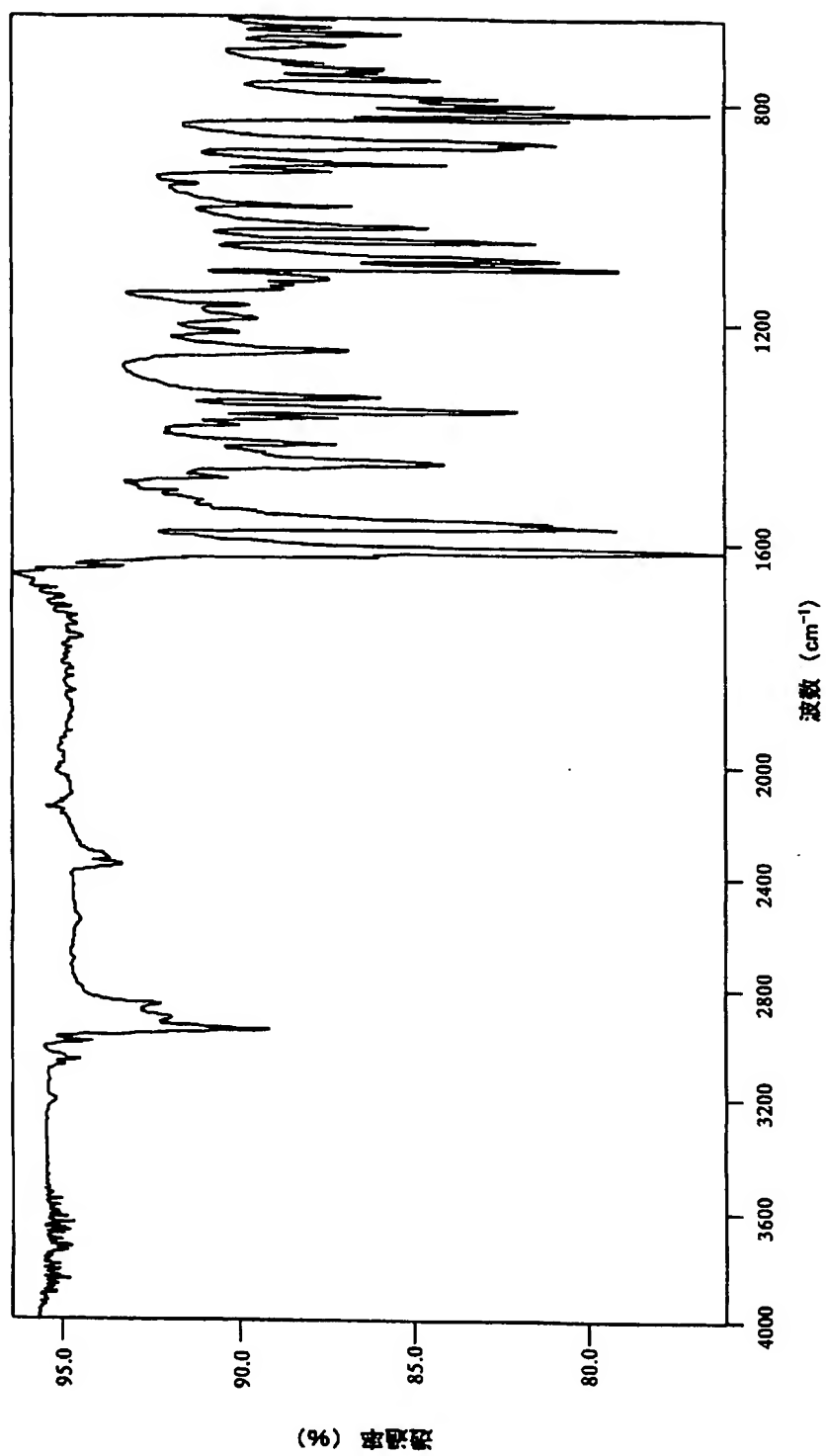
[図7]



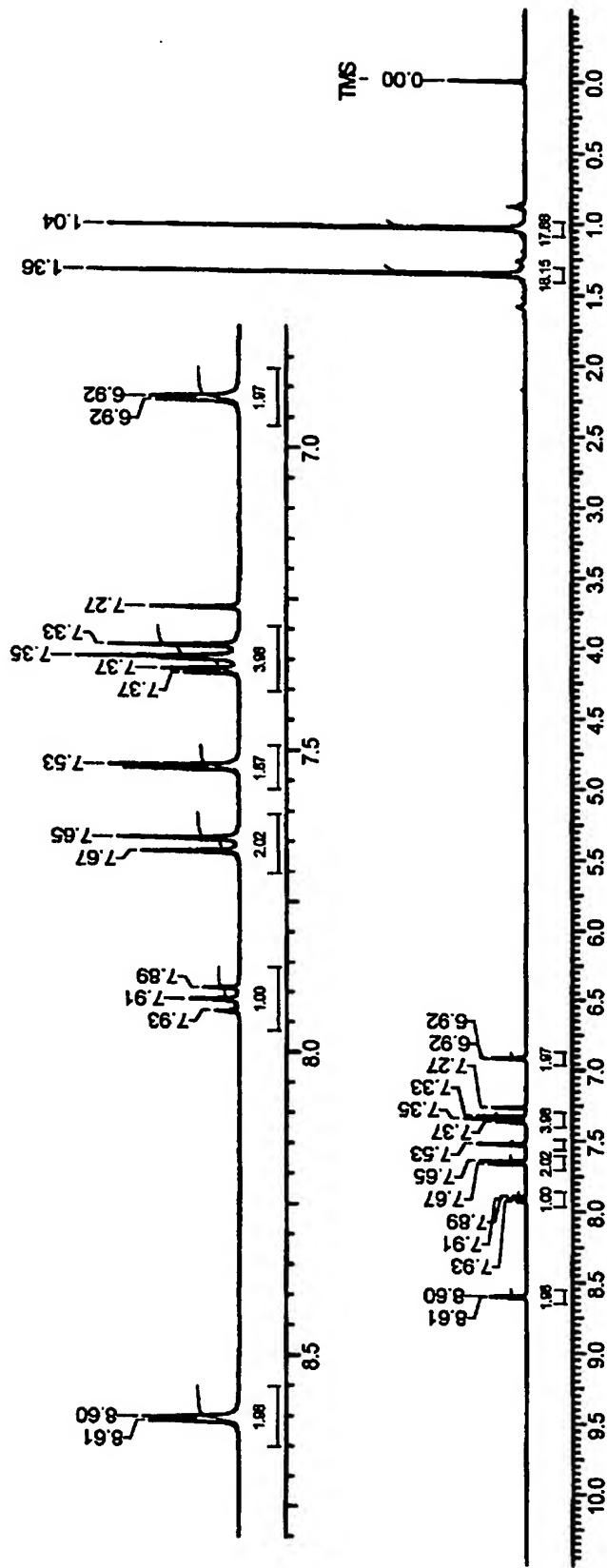
[図8]



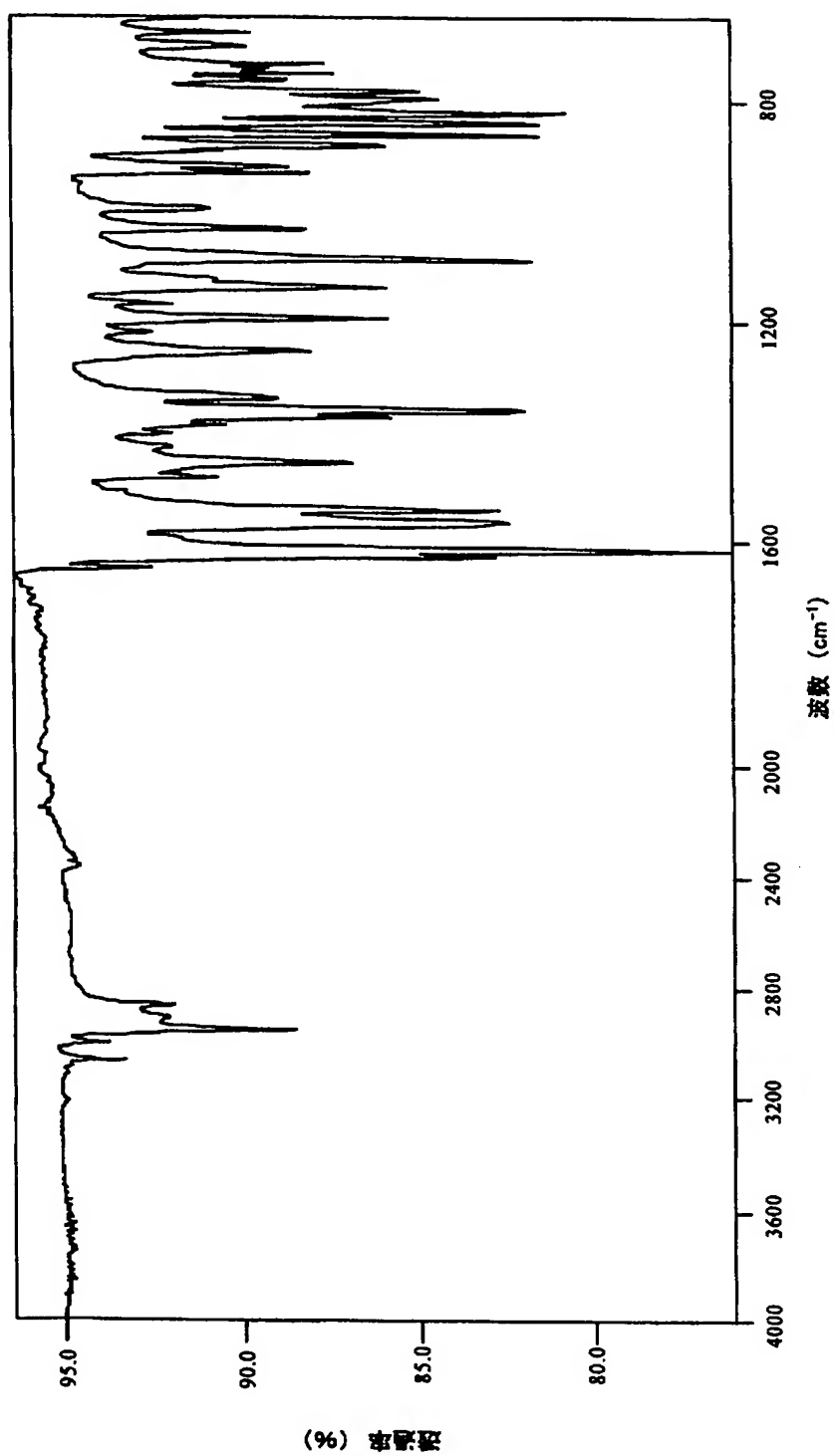
[図9]



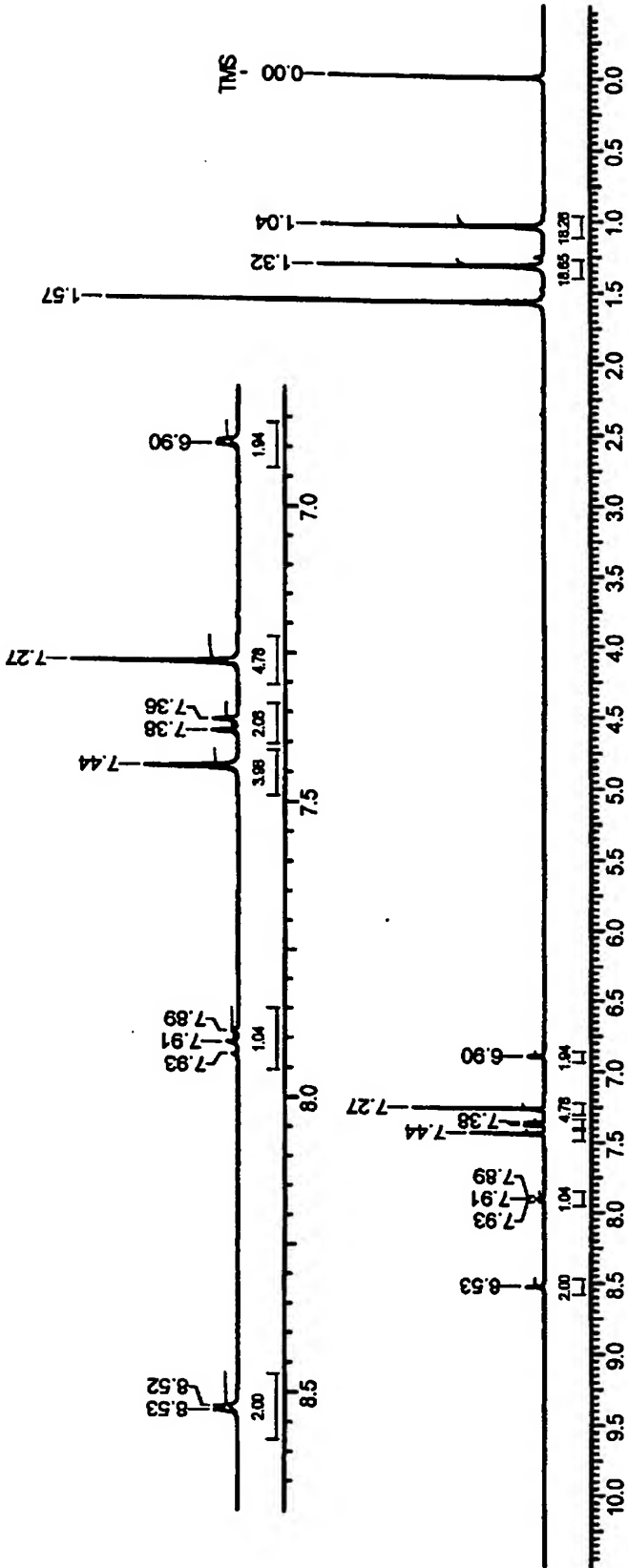
[図10]



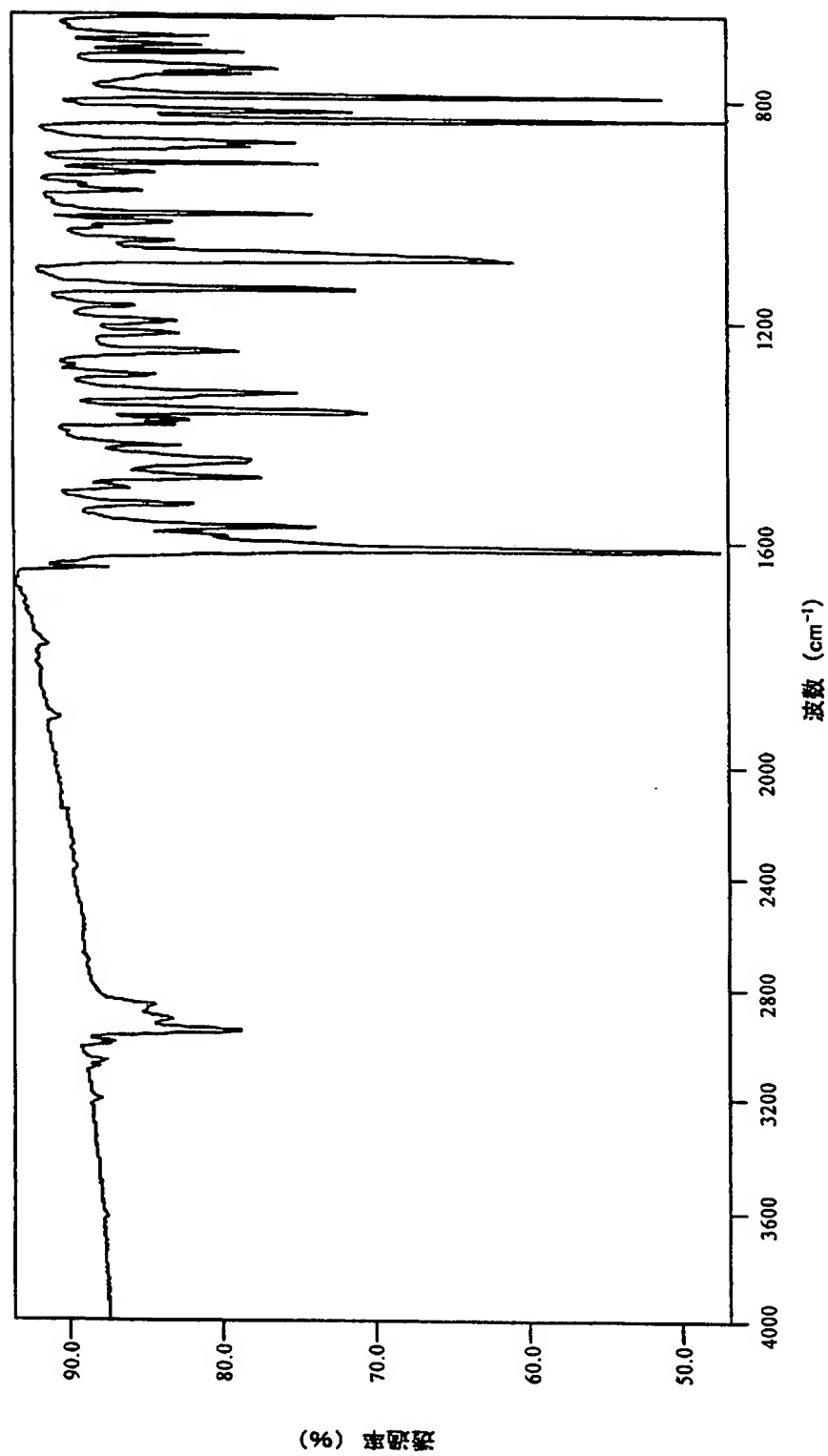
[図11]



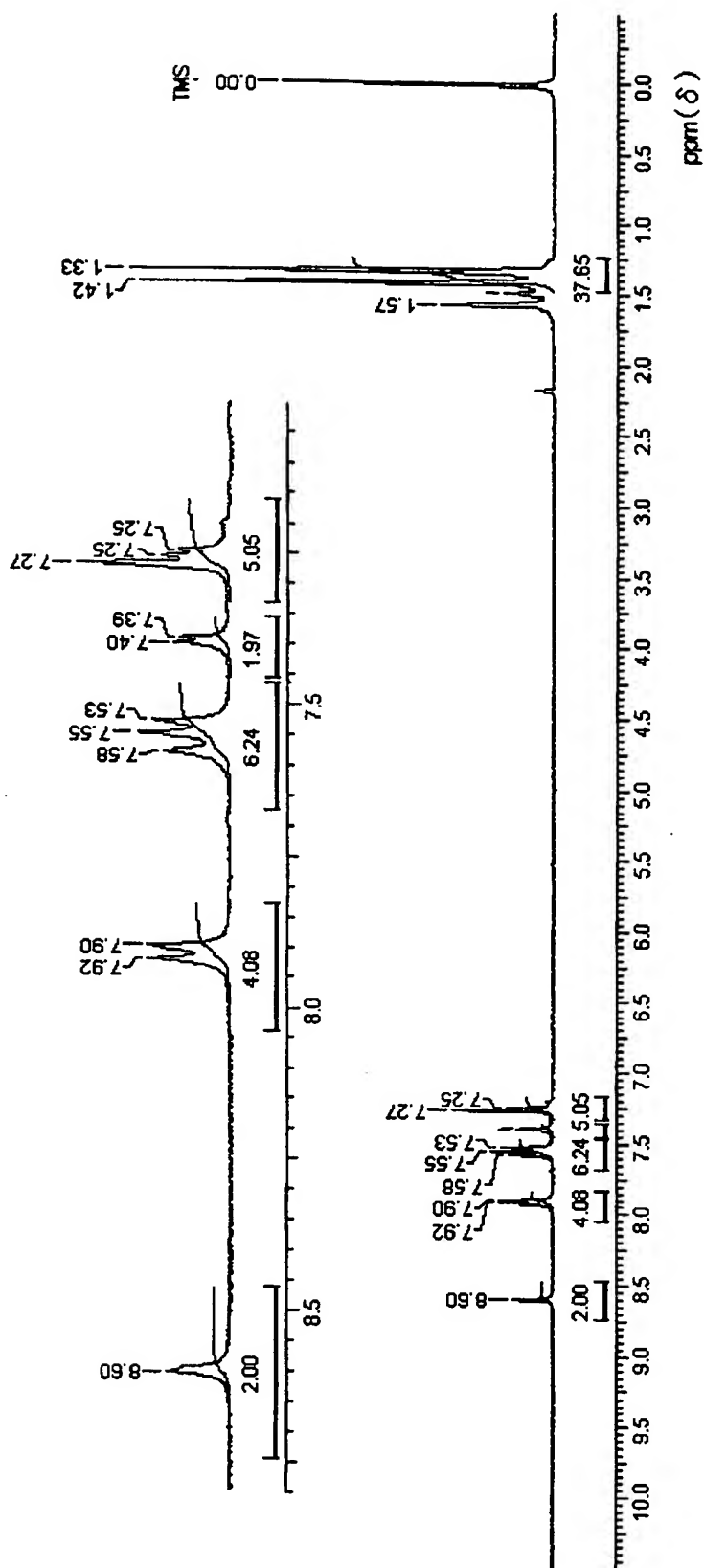
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D213/42, 333/20, 307/52, G03G5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D213/42, 333/20, 307/52, G03G5/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-75520 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 14 March, 2000 (14.03.00), (Family: none)	1-12
A	JP 2000-199979 A (Fuji Denki Gazo Device Kabushiki Kaisha), 18 July, 2000 (18.07.00), & US 2002/0052519 A1	1-12
A	JP 2000-143607 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), (Family: none)	1-12
A	JP 2001-215742 A (Fuji Denki Gazo Device Kabushiki Kaisha), 10 August, 2001 (10.08.01), (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 September, 2004 (03.09.04)

Date of mailing of the international search report
21 September, 2004 (21.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009317

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 13
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The description does not include concrete disclosure about the electrophotographic apparatus set forth in claim 13, so that the invention of claim 13 is neither disclosed within the meaning of PCT Article 5 nor supported by the description within (continued to extra sheet.)
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Best Available Copy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009317

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

the meaning of PCT Article 6. Further, the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6 is not satisfied even in view of the common general technical knowledge at the time of filing.

Best Available Copy

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D213/42, 333/20, 307/52, G03G5/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D213/42, 333/20, 307/52, G03G5/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-75520 A (富士電機株式会社) 2000. 03. 14 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-199979 A (富士電機画像デバイス株式会社) 2000. 07. 18 & US 2002/0052519 A1	1-12
A	JP 2000-143607 A (富士電機株式会社) 2000. 05. 26 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-215742 A (富士電機画像デバイス株式会社) 2001. 08. 10 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 09. 2004

国際調査報告の発送日

21. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 仁

4P

8213

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 13 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求の範囲13に記載された電子写真装置は、明細書に具体的なものが記載されていないから、PCT条約5条の意味での開示を欠き、また、PCT条約6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠いている。さらに、出願時の技術常識を勘案してもPCT条約6条における明確性の要件を欠いている。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。